

CAROLINE VELASQUES UGARTECHE

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL SINTERIZADO À BASE DE
LIGAS FERRO-COBRE PARA APLICAÇÕES EM
CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais, como
requisito parcial para a obtenção do grau
de Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.

Orientador: Aloisio Nelmo Klein

FLORIANÓPOLIS
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ugarteche, Caroline Velasques
DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL SINTERIZADO À BASE DE LIGAS
FERRO-COBRE PARA APLICAÇÕES EM CONDUTIVIDADE TÉRMICA /
Caroline Velasques Ugarteche ; orientador, Aloísio Nelmo
Klein - Florianópolis, SC, 2015.
96 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Sinterização.
3. Metalurgia do pó. 4. Fe-Cu. 5. Condutividade Térmica. I.
Klein, Aloísio Nelmo . II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais. III. Título.

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAL SINTERIZADO À BASE DE LIGAS FERRO-COBRE PARA APLICAÇÕES EM CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de
“Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais” e aprovada em sua
forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais.

Florianópolis,

Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira
Coordenador do Curso

Prof. Dr. Ing. Aloísio Nelmo Klein
Orientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Cesar Edil da Costa
UDESC/Joinville

Dr^a. Tatiana Bendo
EMC/UFSC

Dr. Eng. Luiz Eloi Vieira Junior
EMC/UFSC

À minha mãe e minha avó, por sempre acreditarem em mim.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Ing. Aloisio Nelmo Klein pela oportunidade de realizar mestrado na UFSC e pela orientação e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

À Kaline Furlan pelo papel de co-orientadora, pela dedicação, auxílio, e pelos conselhos durante todo o período de mestrado.

À Prof. Verônica Calado e à Rosana da Escola de Química da UFRJ e ao Maycon Magalhães do LTTC da UFRJ pelo tempo e equipamentos disponibilizados para realização dos ensaios de difusividade térmica.

À minha mãe, Gioconda, por sempre acreditar em mim e nunca medir esforços para proporcionar-me uma formação excelente. À minha avó que sempre esteve ao meu lado com muito amor. Aos meus tios, tias e primos pelo carinho.

Aos colegas do LabMat em especial à Rafaela que participou deste projeto. Ao Gabriel, bolsista de IC sempre disposto. À Maísa, ao Nicolás, à Nilda, ao Thiago pela companhia dos cafés e conselhos pessoais e profissionais. Aos colegas de sala pelas conversas e dúvidas resolvidas com auxílio de todos. A todos os demais membros do LabMat, professores, funcionários, mestrandos, doutorandos e ICs que sempre se dispuseram a ajudar, operando equipamentos, resolvendo problemas, fazendo companhia durante os finais de semana no laboratório. A Clarisse de Abreu pela eficiência em resolver todos os pedidos feitos de última hora e pelas conversas na hora do café. Ao Rogério Antônio Campos pelo auxílio e disposição em ajudar os alunos

Aos meus amigos do LABCONF pelas horas de estudos em grupo e pela amizade. À equipe do POLO pelo apoio profissional.

Ao meu namorado Michael que mesmo distante sempre foi meu braço-direito e foi meu maior motivador para terminar esta etapa.

À empresa Whirlpool-Embraco, BNDES, ao CNPQ e LCM/UFSC pelo financiamento da pesquisa.

E a todos aqueles que contribuíram de alguma maneira para a conclusão deste mestrado, muito obrigada.

“Se o dinheiro for a sua esperança de independência, você jamais a terá. A única segurança verdadeira consiste numa reserva de sabedoria, de experiência e de competência.”

Henry Ford

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.

George Bernard Shaw

RESUMO

O Cobre é um material bem conhecido e amplamente utilizado em componentes com a função de trocador ou extrator de calor. Entretanto, o cobre possui resistência mecânica e limite de temperatura de operação considerados baixos. Desta forma há uma oportunidade de desenvolvimento de materiais que aliem a capacidade de extração de calor do cobre com uma maior resistência mecânica. Neste trabalho, foi estudada a sinterabilidade e analisadas as propriedades térmicas e microestruturais de um material composto por ferro e cobre produzidos pelas técnicas da metalurgia do pó. A rota de fabricação foi a mistura de pós, simples compactação e sinterização na presença e na ausência de fase líquida, dependendo da temperatura de sinterização selecionada. A quantidade de cobre nas amostras variou de 20 a 80% em volume. O principal objetivo do desenvolvimento do trabalho foi o desenvolvimento de um material ferroso sinterizado condutor térmico. Com este material visou-se alcançar uma condutividade térmica maior que em ferro puro produzido pela mesma rota. Para atingir tal objetivo, era desejado obter-se microestruturas onde o cobre formasse uma fase contínua pela qual, pressupõe-se, que o calor pudesse fluir de forma facilitada. Para obter a microestrutura desejada estudaram-se as reações e a sinterabilidade de misturas de pós de Fe-Cu durante a fase de aquecimento e sinterização isotérmica através de análises térmicas diferenciais (DTA+TG) e a sinterização de amostras em um dilatômetro. As amostras produzidas foram caracterizadas via microscopia óptica e eletrônica, análise química por EDS, medidas de microdureza e medida de difusividade térmica utilizando a técnica Laserflash para posterior cálculo da condutividade térmica. As amostras com percentuais de cobre igual ou superior a 40% apresentaram fase contínua de cobre em sua microestrutura. A condutividade térmica dos materiais contendo cobre foi maior que do ferro puro produzido sob as mesmas condições e a amostra contendo 40% de Cobre apresentou resultados promissores com valores de condutividade similares a amostra contendo 80% de Cobre. Os resultados indicam que não apenas o teor de Cobre, mas também o tipo de sinterização realizada e, portanto, a microestrutura final, especialmente a relação entre as fases do material e a porosidade, possuem um efeito determinante sob a condutividade térmica dos mesmos.

Palavras-chave: Sinterização, metalurgia do pó, Fe-Cu, condutividade térmica

ABSTRACT

Copper is a well known material and largely used in components as heat exchangers or heat sinks. However, the mechanical strength and operation temperature of copper are considerably low. Therefore, there is an opportunity to develop materials that combine the copper ability of heat exchange with higher mechanical resistance. During this work, it was studied the sintering behavior, microstructures and thermal properties of Fe-Cu materials produced by powder metallurgy. The production route was powder mixing, single pressing and both liquid-phase sintering and solid state sintering depending on the sintering temperature. The copper amount varied from 20% to 80% in volume. The main objective of this study was to acquire the first knowledge about these composites, and verify the possibility of producing them by powder metallurgy. It was desired to obtain Fe-Cu composites that achieve higher thermal conductivity than pure iron produced by the same route. To achieve this goal it is desired microstructures where copper is a continuous phase and its believed that the heat can easily flow through this phase. In order to produce this microstructure, the reactions and sintering capacity of the composites were studied through thermal analysis (DTA+TGA) and online dimensional variation on dilatometer during sintering cycle. The produced samples were characterized via optical and electronic microscopy, EDS chemical analysis, micro hardness measurements and thermal diffusivity analysis using the Laserflash technique for then calculate the thermal conductivity. It was observed the formation of a copper continuous phase on the samples with 40% or more of copper. The thermal conductivity of all the samples were higher than the pure iron produced by the same route and the sample containing 40% of copper presented as good thermal conductivities values as the sample containing 80% of copper. The results indicate that not only the copper amount, but the type of sintering performed and thus the final microstructure, especially the relation between the phases and porosity, have an determinant effect over the thermal conductivity.

Keywords: Sintering, powder metallurgy, Fe-Cu, thermal conductivity

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estágios de sinterização de duas partículas com formação e crescimento do neck até tornar-se uma só partícula.	29
Figura 2: Alguns mecanismos de transporte durante a sinterização.	30
Figura 3: Influência do tamanho da partícula de aditivo sobre a continuidade da matriz. Em a) aditivo com tamanho de partícula semelhante à matriz e b) aditivo com tamanho de partícula menor que a matriz.....	31
Figura 4: Comportamento de um líquido molhante em relação a um sólido horizontal e um líquido não-molhante.	32
Figura 5: Simulação das etapas do processo de sinterização na presença de fase líquida.....	33
Figura 6: Esquema da evolução da microestrutura durante a SFL.	33
Figura 7: Superfície de uma amostra onde o líquido não molhante foi exudado para a superfície do compactado.....	34
Figura 8: Poço de potencial de energia.....	36
Figura 9: Esquema do fluxo de energia térmica entre dois corpos com temperaturas diferentes, onde $T_a > T_b$ e Q representa a energia térmica e T_e a temperatura de equilíbrio.....	37
Figura 10: Representação de um cristal constituído de N átomos vibrando como osciladores harmônicos quânticos.	38
Figura 11: Variação da capacidade calorífica de diferentes materiais de acordo com a temperatura.	39
Figura 12: Capacidade calorífica do cobre a volume constante em função da temperatura.	41
Figura 13: Condutividade térmica x temperatura para duas amostras de germânio com diferentes graus de pureza.	42
Figura 14: Condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica de diferentes materiais.	44
Figura 15: Vetores indicando o fluxo de calor quando dois materiais com diferentes condutividades térmicas são parte da microestrutura. Neste caso A condutividade térmica da fase contínua é maior que a condutividade térmica da fase descontínua dispersa na forma de esferas.	52
Figura 16: Diagrama de fases Fe-Cu	53
Figura 17: Fluxograma da metodologia utilizada.	54
Figura 18: (a) Morfologia do pó de Cu. (b) Morfologia do pó de ferro. Aumento de 500x, MEV.	56
Figura 19: Pós de cobre disponíveis no LabMat. (a) Fabricante Derivata. Aumento de 500x. (b) Fabricante JB Química. Aumento de 500x. (c)	

Fabricante Reomix. Aumento de 500x. (d) Fabricante SMC. Aumento de 500x. (e) Fabricante Viner/MCL2. Aumento de 500x. (f) Fabricante Viner/MCM3-1. Aumento de 500x.....	57
Figura 20: Fluxograma do procedimento experimental.	61
Figura 21: Análise térmica diferencial do Cu puro e das amostras FeCu20 e CuFe20.....	64
Figura 22: Perda de massa em função do tempo do Cu puro e das amostras FeCu20 e CuFe20. Temperatura elevada até 1125°C.	65
Figura 23: Amostra de FeCu30 sinterizada a 1125°C durante 60 minutos.....	66
Figura 24: Vaporização do Cu após ensaio de sinterização realizado em dilatômetro em uma amostra de FeCu20, a 1125oC durante 60min.	66
Figura 25: Microestruturas de amostra FeCu40 sinterizadas em diferentes condições.....	67
Figura 26: Comportamento das amostras do Grupo #1 durante a sinterização.	68
Figura 27: Transformações alotrópicas (marcadores retangulares) das amostras do Grupo #1 durante o aquecimento e resfriamento.	68
Figura 28: Curvas resultantes dos ensaios de sinterização em dilatômetro das amostras do Grupo #2.....	69
Figura 29: Densidade a verde e sinterizada e evolução da porosidade nas amostras.	70
Figura 30: Variação da porosidade em função do percentual de cobre nas amostras.....	72
Figura 31: Microestrutura das amostras(A)FeCu20 (B)CuFe20 (C)FeCu30 (D)CuFe30 (E)FeCu40 e (F)CuFe40. MO, sem ataque químico, aumento de 200x. A fase cinza é a o ferro.	74
Figura 32: Microdureza das amostras sinterizadas de acordo com a quantidade inicial de cobre.....	75
Figura 33: Ensaio de microdureza. Identação na matriz de ferro da amostra FeCu40.	76
Figura 34: Ensaio de microdureza. Identação realizada na matriz de Cu em uma amostra CuFe40.....	76
Figura 35: Amostras (A)FeCu40 e (B)CuFe40. Aumento de 500x. Ataque com Nital 2%.....	77
Figura 36: Microscopia eletrônica das amostras(A) CuFe40 e (B)FeCu40. Aumento de 1000x.....	79
Figura 37: Espectros EDS de três pontos selecionados em uma amostra CuFe40.....	80
Figura 38: Espectro EDS de um ponto selecionado em uma amostra FeCu40.....	81

Figura 39: Diagrama de Ellingham de alguns óxidos apresentados.	82
Figura 40: Microscopia eletrônica de uma amostra FeCu40 sinterizada a 1125°C. Aumento de 1000x.	83
Figura 41: Variação da condutividade térmica de acordo com a porosidade das amostras.	84
Figura 42: Variação da condutividade térmica com aumento de teor de cobre nas amostras.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Temperatura de Debye Θ_D para alguns materiais.	40
Tabela 2: Condutividade térmica de alguns materiais.	45
Tabela 3: Pós utilizados na preparação dos materiais.	55
Tabela 4: Composição química do pó de cobre fornecida pelo fabricante.	55
Tabela 5: Composição química do pó de ferro fornecida pelo fabricante.	56
Tabela 6: Grupos de amostras preparadas.	59
Tabela 7: Calor específico calculado para as amostras estudadas.	71

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVO	25
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3. REVISAO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1. METALURGIA DO PÓ	27
3.2. SINTERIZAÇÃO	28
3.2.1. SINTERIZAÇÃO DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES	30
3.2.2. SINTERIZAÇÃO ASSISTIDA POR FASE LÍQUIDA	31
3.3. PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS MATERIAIS	34
3.4. GERENCIAMENTO TÉRMICO	42
3.5. MATERIAIS PARA APLICAÇÕES TÉRMICAS	45
3.5.1. MATERIAIS SINTERIZADOS À BASE DE LIGAS FERRO E COBRE	47
4. METODOLOGIA	51
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	55
5.1. MATÉRIAS PRIMAS E MISTURAS	55
5.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	58
5.3. SINTERIZAÇÃO	58
5.4. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA	59
5.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	60
5.6. ENSAIO DE MICRODUREZA	60
5.7. ENSAIO DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA	60
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
6.1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA	63
6.2. ENSAIOS DE SINTERIZAÇÃO EM DILATÔMETRO DIFERENCIAL	65
6.3. DENSIDADE E POROSIDADE	70
6.4. ANÁLISE MICROESTRUTURAL E MICRODUREZA	73
6.5. CONDUTIVIDADE TÉRMICA	83
7. CONCLUSÕES	87
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
9. BIBLIOGRAFIA	91

1. INTRODUÇÃO

A busca por sistemas (mecânicos, térmicos, entre outros) com elevada eficiência energética e funcional, bem como, a busca pelo melhor aproveitamento dos recursos naturais existentes é tema de preocupação atual. Entre as maiores perdas energéticas detectadas nos sistemas atualmente podem-se destacar as perdas térmicas. A miniaturização dos sistemas torna o problema de superaquecimento bastante preocupante em muitos casos, como por exemplo, em sistemas eletrônicos e mecânicos. Além disso, em sistemas como trocadores de calor e compressores térmicos, é importante que o fluxo de calor possa ser gerenciado para que haja o melhor aproveitamento e conversão da energia inserida no sistema.

Dentre os materiais já utilizados atualmente no gerenciamento térmico podem-se destacar materiais aplicados principalmente em circuitos eletrônicos, com a intenção de retirar o calor dos pontos onde ele é gerado e levá-lo a outras regiões onde o aquecimento não será prejudicial ao sistema ou onde possa ser dissipado. A indústria de computadores e processadores é pioneira no estudo de materiais para gerenciamento térmico.

O desenvolvimento destes materiais funcionais mostra-se importante também em sistemas como trocadores de calor e compressores térmicos. Sabe-se que o controle do fluxo de calor dentro dos sistemas e o controle das temperaturas de entrada e saída são fatores de grande importância para a eficiência do processo de conversão. As peças encontradas dentro dos compressores térmicos são normalmente de pequenas dimensões; isto torna possível a fabricação destas através das técnicas da metalurgia do pó.

O presente trabalho faz parte de um projeto que visa desenvolver materiais para melhorar a eficiência energética em compressores. Ainda não há estudos no LabMat sobre este tipo de materiais, porém muitos materiais já vêm sendo largamente utilizados em aplicações onde o gerenciamento térmico se faz necessário na indústria. Assim, este trabalho experimental de dissertação de mestrado trata-se de um trabalho exploratório, a fim de desenvolver conhecimento dentro do LabMat sobre materiais para aplicações térmicas.

Para atingir tal objetivo foi feita uma pesquisa sobre os principais materiais utilizados atualmente para o gerenciamento térmico e decidiu-se pela fabricação de dois tipos de materiais utilizando-se o cobre como fase contínua. Os materiais do Grupo #1 possuem matriz de ferro puro e cobre adicionado entre 20% e 40% em volume. Neste grupo o cobre foi

adicionado à matriz ferrosa. Observou-se como o cobre influencia no melhoramento da condutividade de uma matriz ferrosa. Os materiais do Grupo #2 possuem matriz de cobre e adição de ferro entre 20% e 40% em volume. Neste grupo o ferro foi adicionado à matriz de cobre e observou-se como o ferro prejudica a condutividade desta matriz de cobre. Deseja-se que os materiais apresentem maior condutividade térmica que o ferro puro devido a fase contínua de cobre presente na microestrutura dos mesmos (projeto microestrutural).

O material foi produzido por metalurgia do pó, utilizando-se a rota convencional (prensagem mecânica uniaxial) para compactação das amostras e sinterização assistida por fase líquida nas amostras do Grupo #1 de matriz ferrosa e sinterização no estado sólido para as amostras do Grupo #2 de matriz de cobre. Os resultados obtidos relativos à condutividade térmica foram comparados com a condutividade térmica do ferro puro produzido nas mesmas condições que as amostras do Grupo #1.

2. OBJETIVO

Desenvolvimento de materiais ferrosos sinterizados condutores térmicos contendo uma fase contínua de cobre metálico na sua microestrutura. Deseja-se obter uma fase contínua de cobre por que este apresenta maior condutividade térmica que o ferro puro.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Determinar a composição entre Fe e Cu que produz materiais com maior condutividade térmica que o Fe puro.
- II. Investigar o efeito do teor de cobre e da porosidade na condutividade térmica desses materiais.
- III. Investigar a sinterabilidade dos materiais produzidos.
- IV. Obter conhecimento inicial como base para o desenvolvimento de condutores térmicos dentro do LabMat.
- V. Avaliar a viabilidade de produção via técnicas de metalurgia do pó, de um material formado por duas fases metálicas: cobre e ferro, utilizando-se duas rotas de fabricação: sinterização assistida por fase líquida e sinterização no estado sólido.

3. REVISAO BIBLIOGRÁFICA

3.1. METALURGIA DO PÓ

Necessidade tecnológica de melhoria nas propriedades de materiais, controle microestrutural e economia quando produzido em série (um grande número de peças com boa reprodutibilidade) são os principais atrativos do uso da metalurgia do pó. Alguns materiais, como por exemplo, materiais refratários e com alto ponto de fusão, somente podem ser fabricados a partir desta técnica.

A capacidade de homogeneização química dentro do material, a possibilidade de fabricação de uma microestrutura fina e a ausência de descontinuidades internas resultantes dos processos de fundição são outras vantagens do processo de fabricação por metalurgia do pó. Além destas, o aproveitamento da matéria prima no processo automatizado para a fabricação das peças é superior quando comparado aos processos tradicionais (EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION, 2013).

A produção de peças através do processo de metalurgia do pó se dá basicamente pela mistura dos pós para obtenção da composição química desejada, compactação para obtenção da forma final e sinterização a fim de atingir-se a microestrutura e propriedades desejadas para as aplicações. Cada passo é importante para que a peça final atinja as qualidades necessárias, desde a seleção da granulometria dos pós, percentual de mistura, tempo e método de mistura, pressão de compactação, até tempo e temperatura de sinterização.

Os pós podem ser obtidos de diferentes processos, como por atomização de metais fundidos, quebra e moagem, deposição eletrolítica, processamentos mecânico de metais sólidos além de reações químicas e decomposição. Cada processo confere forma e composição diferente aos pós, o que influencia nas demais etapas de fabricação e no produto final.

A etapa de moldagem ou consolidação pode ocorrer de diferentes maneiras: laminação, extrusão, aspersão, compactação e injeção, sendo os mais utilizados compactação e injeção. A compactação pode ainda ser dividida em compactação a quente, a frio, morno, uniaxial ou isostática (GERMAN, 1998).

A precisão dimensional e de composição química aliada à eficiência com o uso de matéria prima tem tornado a metalurgia do pó

cada vez mais atrativa para diferentes ramos industriais. As possibilidades de composições utilizando diferentes pós e diferentes rotas de compactação e sinterização torna a metalurgia do pó uma área bastante atrativa tanto para a área de pesquisas quanto para aplicações industriais.

3.2. SINTERIZAÇÃO

A sinterização e os possíveis tratamentos térmicos adicionais são os responsáveis pela obtenção da microestrutura final desejada. É um processo que permite a conexão das partículas de pó, transformando o compactado poroso em um componente denso e com resistência mecânica, através do transporte de massa ativado pela temperatura. Não é necessário neste caso que ocorra a fusão das partículas, porém em alguns casos há a formação de fase líquida.

Segundo Thümmeler e Oberacker (1993, p.181) “...a sinterização pode ser entendida como um transporte de matéria, ativado termicamente, em uma massa de pós ou um compactado poroso, resultando na diminuição da superfície específica livre pelo crescimento de contatos entre as partículas, redução do volume e alteração da geometria dos poros”.

Durante a sinterização ocorre retração do material, devido a união das partículas e consequentemente aumento de densidade. A sinterização é também responsável pela definição das propriedades mecânicas e físicas dos materiais sinterizados. Após a sinterização ocorre aumento significativo na dureza e resistência mecânica e alterações na ductilidade, condutividade (térmica e elétrica), permeabilidade magnética, etc., em função das transformações microestruturais (GERMAN, 1998).

Aquecimento e resfriamento, temperatura de patamar e tempo de patamar são os responsáveis pelas características finais dos materiais sinterizados. A cinética de sinterização é determinada pelas taxas de aquecimento. Altas taxas de sinterização podem levar a diferenças de temperatura e consequente choque térmico ou heterogeneidade na microestrutura. A taxa de difusão entre os componentes está fortemente ligada a temperatura e tempo de patamar de sinterização (GERMAN, 1998).

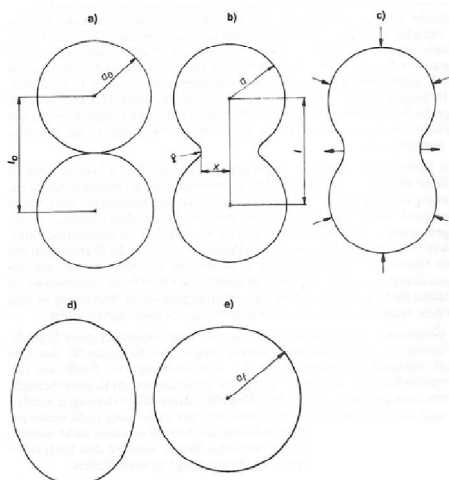
A força motriz é a diminuição da energia do sistema através da diminuição da área superficial, da eliminação dos defeitos da rede, poros e heterogeneidades químicas. Quando duas partículas entram em contato

durante a sinterização há a formação do *neck* (pescoço). A Figura 1 demonstra como ocorre a formação do pescoço durante a sinterização, duas partículas se juntam para a formação de uma só partícula de tamanho maior (GERMAN, 2005).

Os mecanismos de transporte de massa podem ocorrer através do movimento de átomos ou íon individuais, ou através do movimento coletivo dos mesmos. No primeiro caso têm-se os mecanismos de difusão superficial e volumétrica (via vacâncias, ou via interstícios) difusão em contorno de grão e vaporização e recondensação. Entre os mecanismos coletivos estão fluxo plástico, fluxo viscoso, rotação de partículas e deslizamento de contornos de grãos. (GERMAN, 2005)

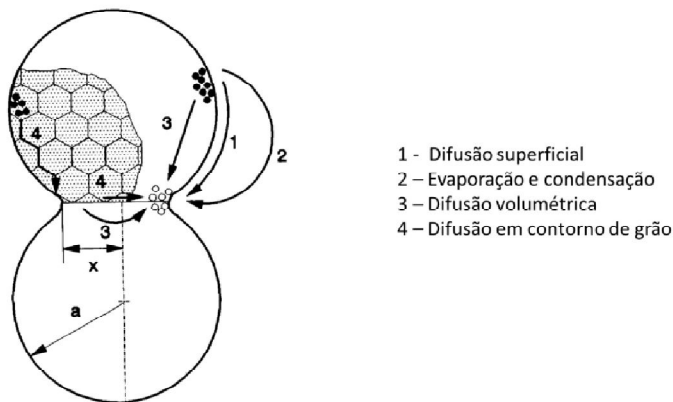
Quando não há formação de fase líquida, trata-se de sinterização no estado sólido, e os mecanismos de transporte de massa são guiados pela difusão dos elementos no estado sólido. A Figura 2 mostra o crescimento do *neck* entre duas partículas e alguns mecanismos de transporte de massa.

Figura 1: Estágios de sinterização de duas partículas com formação e crescimento do neck até tornar-se uma só partícula.



Fonte: German, 2005

Figura 2: Alguns mecanismos de transporte durante a sinterização.



Fonte: Thümmeler F., R. Oberacker, 1993

Os materiais podem também ser produzidos através da sinterização assistida por fase líquida, sendo que esta normalmente promove maior densificação através do fluxo viscoso. Neste caso, as partículas do sólido são molhadas pelo líquido formado, gerando dissolução e reprecipitação.

3.2.1. Sinterização de sistemas multicomponentes

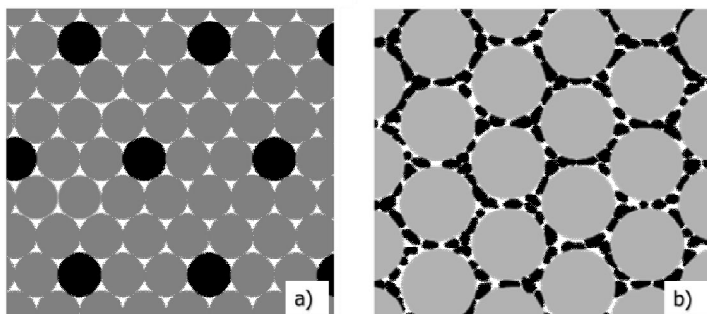
Os sistemas multicomponentes podem ser de dois tipos com solubilidade e sem solubilidade mútua. Quando o sistema é composto por componentes que não apresentam solubilidade entre si, a sinterização somente ocorrerá se a tensão interfacial da superfície dos dois componentes juntos for menor que a tensão dos dois componentes individualmente. Neste caso a fase com menor tensão superficial tende a envolver a outra fase, formando uma fase contínua (GERMAN, 2005).

Importante parcela de força motriz para sistemas multicomponentes são os gradientes de potencial químico. A sinterização irá ocorrer de modo a diminuir o potencial químico da mistura. Assim, em caso de sistemas solúveis, deve haver solubilização durante a sinterização e eventual precipitação de fases no resfriamento. As reações durante a sinterização em sistemas multicomponentes dependem das solubilidades relativas dos componentes, da energia

superficial entre as fases e das taxas de difusão entre eles. O transporte de massa deve ocorrer de acordo com o gradiente de composição da mistura (UPADHYAYA, 2001).

O tamanho de partícula também é muito importante na configuração final da microestrutura em sistemas multicomponentes. A Figura 3 mostra a diferença quando o aditivo possui tamanho de partícula semelhante ao da matriz ou quando possui tamanho muito menor. No primeiro caso a matriz é a fase contínua. No segundo caso o aditivo torna-se a fase contínua.

Figura 3: Influência do tamanho da partícula de aditivo sobre a continuidade da matriz. Em a) aditivo com tamanho de partícula semelhante à matriz e b) aditivo com tamanho de partícula menor que a matriz.



Fonte: a) Klein, A. N. Tese de doutoramento, Karlsruhe, 1983. b) Klein, A. N. Notas de aula da disciplina de metalurgia do pó, 2004;

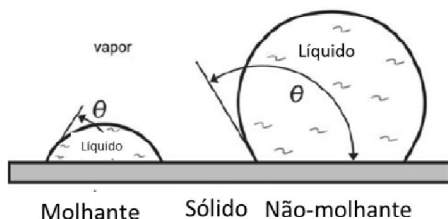
3.2.2. Sinterização na presença de fase líquida

Na sinterização na presença de fase líquida (SFL) ocorre a formação de uma fase líquida durante o processo, sendo que esta pode ser do tipo transiente ou permanente. Neste caso, a densificação é geralmente beneficiada devido a presença da fase líquida que auxilia no contato entre as partículas.

O tipo transiente ocorre quando o líquidos e solidifica novamente durante o processo de sinterização, dependendo da sua composição química. Já a fase líquida permanente ocorre quando o líquido somente volta a solidificar-se com a diminuição da temperatura (GERMAN, 2005).

A molhabilidade é um fator extremamente importante quando há fase líquida durante a sinterização. O ângulo de contato entre a fase sólida e a fase líquida indica se o líquido molha ou não molha o sólido. Ângulos pequenos indicam que o líquido se espalha no sólido, ou seja, molha-o; ângulos grandes indicam que o líquido é não molhante em relação a superfície sólida, como mostra a Figura 4 (GERMAN; SURI; PARK, 2008).

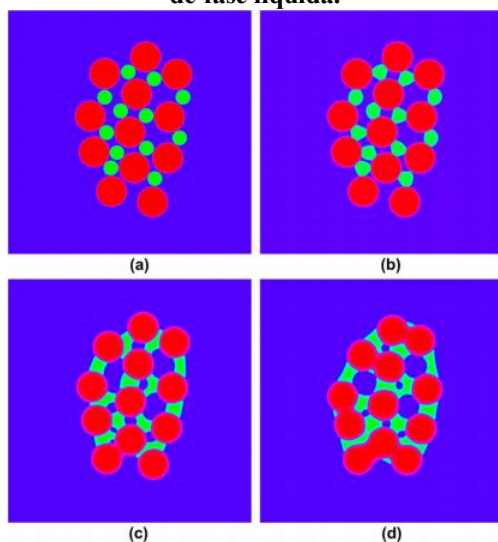
Figura 4: Comportamento de um líquido molhante em relação a um sólido horizontal e um líquido não-molhante.



Fonte: German, Suri & Park, 2008

Quando o líquido possui molhabilidade pela fase sólida, espalha-se mais facilmente e há menor probabilidade de formação de poros (GERMAN, 2005). Normalmente quando o sólido é solúvel no líquido, a molhabilidade do líquido no sólido é maior. Ao molhar as partículas sólidas, o líquido é capaz de rearranjar a estrutura e densificá-la através das forças de capilaridade. A Figura 5 mostra o mecanismo de sinterização na presença de fase líquida, simulado por (VILLANUEVA et al., 2009). Em um caso ideal de SFL, quando o líquido molha as partículas e estas são solúveis na fase líquida, a densificação será máxima como mostra a Figura 6.

Figura 5: Simulação das etapas do processo de sinterização na presença de fase líquida.



Fonte: Villanueva, Grönhagen, Amberg & Ågren, 2009.

Figura 6: Esquema da evolução da microestrutura durante a SFL.



Fonte: German et al., 2008. Figura adaptada.

Quando não há solubilidade entre a fase líquida e a fase sólida, a taxa de sinterização está associada à sinterização do esqueleto sólido e o líquido é simplesmente um agente infiltrado. Um alto ângulo de contato entre sólido e líquido indica que o líquido não molha o sólido, neste caso o sólido rejeita o líquido. A Figura 7 mostra um exemplo onde o líquido não molhante foi exudado para a superfície do compactado (GERMAN; SURI; PARK, 2008).

Figura 7: Superfície de uma amostra onde o líquido não molhante foi exudado para a superfície do compactado.



Fonte: German et al., 2008

3.3. PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS MATERIAIS

As propriedades térmicas mais importantes dos materiais são a dilatação térmica, a condutividade térmica, a capacidade calorífica e a resistência ao choque térmico.

A capacidade calorífica diz o quanto um material consegue absorver de calor, ou seja, materiais com maior capacidade calorífica necessitam de mais energia para elevar em um grau sua temperatura do que materiais com menos capacidade calorífica. A capacidade calorífica pode ser calculada segundo a Equação 1, onde a capacidade calorífica C é dada em J/mol.K; dQ é a energia fornecida em J/mol e dT é a variação da temperatura em K. Quando esta propriedade passa a ser dada em J/Kg.K, esta passa a ser chamada de calor específico, c (RESNICK, ROBERT HALLIDAY, DAVID KENNETH, 2009).

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (1)$$

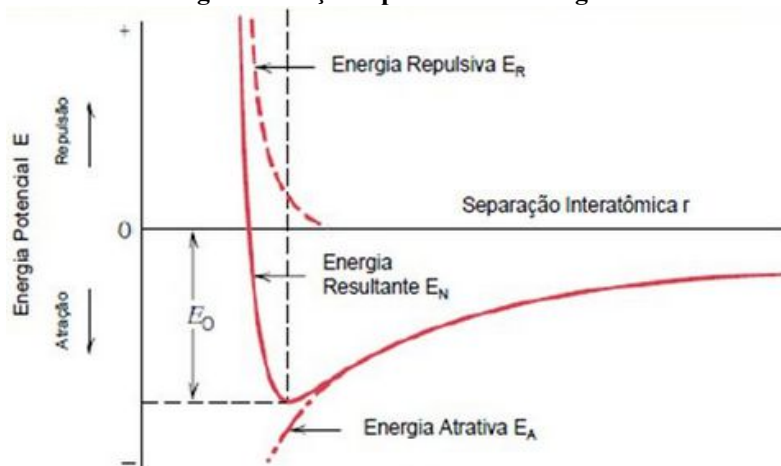
Na medida em que um sólido absorve calor sua temperatura se eleva e a energia interna aumenta. A energia térmica, do ponto de vista microscópico, pode ser de dois tipos: a energia vibracional da rede e a energia cinética dos elétrons livres. Devido a energia vibracional dos átomos em torno da sua posição de equilíbrio, a expansão ou dilatação térmica está associada a este fenômeno, já a condutividade térmica e o calor específico estão associados à contribuição eletrônica (CALLISTER; RETHWISCH, 2012)

Outra propriedade térmica de elevado interesse é a dilatação térmica. Um material dilata quando aquecido e contrai quando resfriado. Outros fenômenos podem levar a mudanças de dimensional das peças, como por exemplo, mudança de fase, reações químicas e degradação. A dilatação térmica de um material pode ser expressa segundo a Equação 2, onde ΔL é a variação no comprimento da peça, ΔT é a variação de temperatura, L_0 é o comprimento inicial do material e α é o coeficiente de dilatação linear do material (RESNICK, ROBERT HALLIDAY, DAVID KENNETH, 2009).

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha * \Delta T \quad (2)$$

Em escala atômica, a expansão térmica ocorre devido ao aumento da separação entre os átomos com o aumento da temperatura e este fato ocorre, pois quanto maior a energia vibracional, maior a amplitude média de vibração. A Figura 8 mostra a distância interatômica em função da energia potencial entre os átomos.

Figura 8: Poço de potencial de energia.



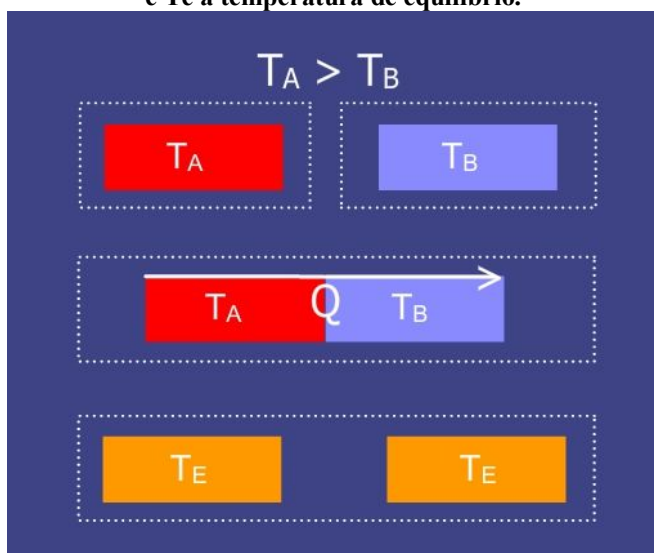
Fonte: (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Figura adaptada.

A curva de energia potencial para dois átomos separados por uma dada distância é assimétrica. Quando dois átomos se aproximam, a força repulsiva entre eles aumenta rapidamente, e quando dois átomos se afastam surgem forças de atração, porém mais fracas, e a energia potencial aumenta devagar. Para níveis de vibração maior, a separação será maior, pois a curva de potencial é assimétrica. Materiais que dilatam menos quando aquecidos têm a curva de potencial de separação entre os átomos mais simétrica (RESNICK, ROBERT HALLIDAY, DAVID KENNETH, 2009).

Devido à variação nas propriedades do material quando este sofre aumento ou diminuição na sua temperatura, quando este é exposto a uma variação repentina de temperatura, ou seja, um choque térmico, podem surgir tensões térmicas no interior do sólido. A resistência às variações de temperatura repentinas é conhecida como resistência ao choque térmico (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

A condutividade térmica descreve o transporte de energia através de um corpo. Esse transporte se dá devido a um gradiente de temperatura e a segunda lei da termodinâmica diz que o calor sempre flui da região de maior temperatura para a região de menor temperatura, na direção do equilíbrio térmico, conforme Figura 9.

Figura 9: Esquema do fluxo de energia térmica entre dois corpos com temperaturas diferentes, onde $T_A > T_B$ e Q representa a energia térmica e T_E a temperatura de equilíbrio.



Fonte: (MARQUES, 2009). Figura adaptada.

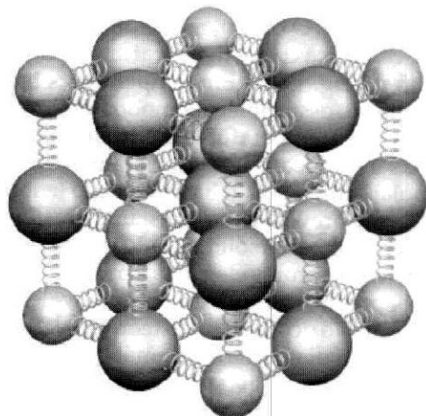
Segundo o enunciado de Clausius datado de 1865, da Segunda Lei da Termodinâmica, não é possível um processo cujo único resultado seja a transferência de calor de um corpo de menor temperatura a outro de maior temperatura. Ou seja, a energia térmica sempre irá fluir naturalmente do corpo de maior temperatura para o de menor temperatura.

Há dois mecanismos principais de condução térmica: A condução por fônons e a condução eletrônica. Os metais, por exemplo, conduzem o calor e a eletricidade facilmente devido à nuvem eletrônica presente na sua microestrutura. Já a maioria dos materiais com ligações iônicas e covalentes exibem baixos coeficientes de condutividade, tanto térmico quanto elétrico.

A variação da energia interna do material manifesta-se na forma de variação de temperatura de um corpo. A energia vibracional dos átomos é uma forma de assimilar energia térmica. O espectro de frequência dessas vibrações depende das propriedades elásticas da rede cristalina do material. O fóton é um quantum de energia eletromagnética e um quantum de energia térmica é denominado de fônon. Pode-se considerar a vibração dos átomos ao redor das suas posições de

equilíbrio como um conjunto de osciladores harmônicos quânticos, que vibram em altas frequências e baixas amplitudes como ilustra a Figura 10 (FULTZ, 2009).

Figura 10: Representação de um cristal constituído de N átomos vibrando como osciladores harmônicos quânticos.

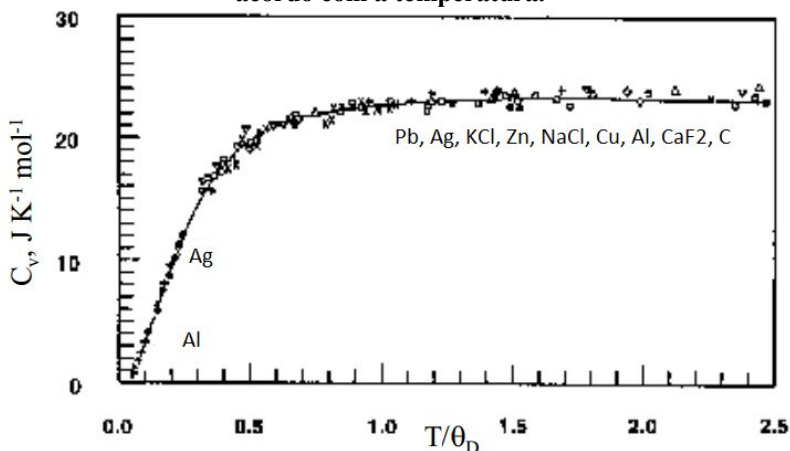


Fonte: (EMERY, EDUARDO CUNHA, LUIZ QUITES BASTOS, 2012)

A energia vibracional é quantizada (fônon) e somente certas energias são transmitidas. Em altas temperaturas a vibração da rede é promovida mais facilmente, assim a capacidade calorífica de uma substância normalmente aumenta com o aumento da temperatura. Porém definir o que é alta e baixa temperatura depende do material analisado. A temperatura que divide valores altos e baixos de temperatura é chamada de temperatura de Debye.

Para temperaturas acima da temperatura de Debye, a capacidade calorífica é quase constante, este fenômeno é conhecido como Lei de Petit Dulong. Em 1819 Dulong e Petit provaram experimentalmente que a capacidade calorífica a volume constante da maioria dos sólidos testados é de aproximadamente $3R$, onde R é a constante universal dos gases $8,31\text{J/molK}$. A Figura 11 mostra um gráfico com a capacidade calorífica de diferentes materiais de acordo com a temperatura sobre a temperatura de Debye (θ_D).

Figura 11: Variação da capacidade calorífica de diferentes materiais de acordo com a temperatura.



Fonte: (VIRNIGLIA, 2010). Figura adaptada

A temperatura de Debye varia de um material para outro dependendo da sua rigidez, do tipo de ligações químicas, da velocidade que o som pode percorrer o sólido e a densidade do material. Matematicamente, para temperaturas acima da temperatura de Debye, a mecânica clássica explica este fenômeno, ou seja, a vibração de cada átomo pode ser descrita como o movimento em três dimensões. Em temperaturas baixas, o comportamento térmico dos materiais é mais bem explicado através da mecânica quântica e os osciladores harmônicos.

A Tabela 1 mostra a temperatura de Debye para alguns elementos em Kelvin.

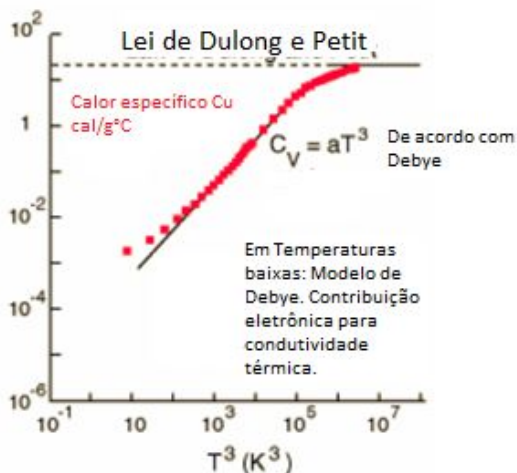
Tabela 1: Temperatura de Debye Θ_D para alguns materiais.

Elemento	Θ_D (K)
Ag	227
Al	433
Au	162
C(grafite)	412
C(diamante)	2250
Cu	347
Fe	477
Si	645

Fonte: (MARDER, 2010).

Independente da natureza do material, o calor pode ser transmitido através da vibração da rede, os fônons, porém essa transferência pode não ser tão eficiente devido a defeitos na rede e choque entre os fônons. Em geral, materiais com elétrons livres (metais) apresentam maior condutividade térmica. Nos metais, além da contribuição da vibração da rede também há contribuição para o aumento da energia interna através da excitação dos elétrons de valência. Em temperaturas baixas, a capacidade calorífica pode ser dada principalmente pela excitação eletrônica, já que em baixas temperaturas a vibração da rede é menor (EMERY, EDUARDO CUNHA, LUIZ QUITES BASTOS, 2012). A Figura 12 mostra o comportamento da capacidade calorífica do cobre em função da temperatura.

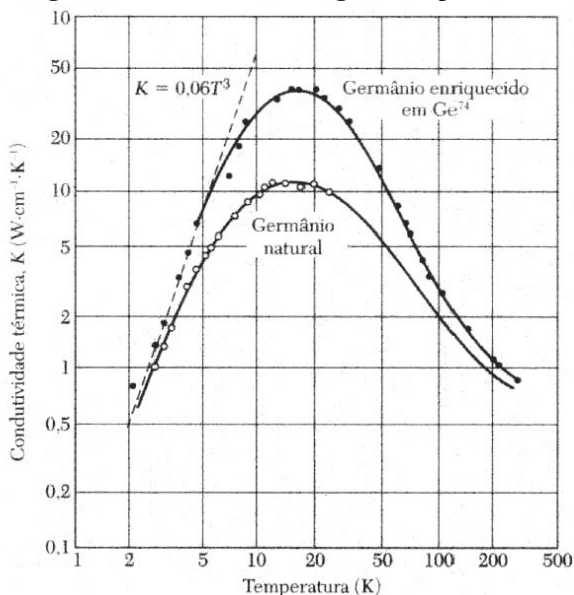
Figura 12: Capacidade calorífica do cobre a volume constante em função da temperatura.



Fonte: (VIRNIGI, 2010). Figura adaptada.

Impurezas e defeitos diminuem a condutividade térmica dos metais. A transmissão por fônons é afetada, já que a rede encontra dificuldades para transferir a vibração quando encontra em seu caminho defeitos e impurezas. A Figura 13 mostra a condutividade térmica do germânio em função da temperatura. No gráfico é apresentada a comparação entre Ge enriquecido com 96% de Ge74 e o Ge natural que é composto por 20% de Ge70, 27% de Ge72, 8% de Ge73, 37% de Ge74 e 8% de Ge76.

Figura 13: Condutividade térmica x temperatura para duas amostras de germânio com diferentes graus de pureza.



Fonte: (EMERY, EDUARDO CUNHA, LUIZ QUITES BASTOS, 2012).

3.4. GERENCIAMENTO TÉRMICO

O calor, assim como a energia potencial e a energia elétrica, é uma forma de energia. A termodinâmica tenta explicar como se deve utilizar essa forma de energia de forma mais apropriada. Entre os sistemas para gerenciamento térmico mais conhecidos incluem-se os sistemas de ar condicionado e trocadores de calor. Há várias formas de maximizar o uso da energia térmica em sistemas, um gerenciador de calor deve trabalhar de forma a manter as propriedades originais do sistema em que opera, mantendo uma faixa de temperatura adequada para melhor desempenho do sistema durante todas as fases do funcionamento deste.

Na indústria eletrônica há muito tempo já são utilizados materiais que desempenham o papel de gerenciadores de calor sem a necessidade de instalação de um sistema externo de gerenciamento da temperatura. Materiais conhecidos como *heatsink* ou dissipadores de calor desempenham um papel importantíssimo nestes sistemas, pois através

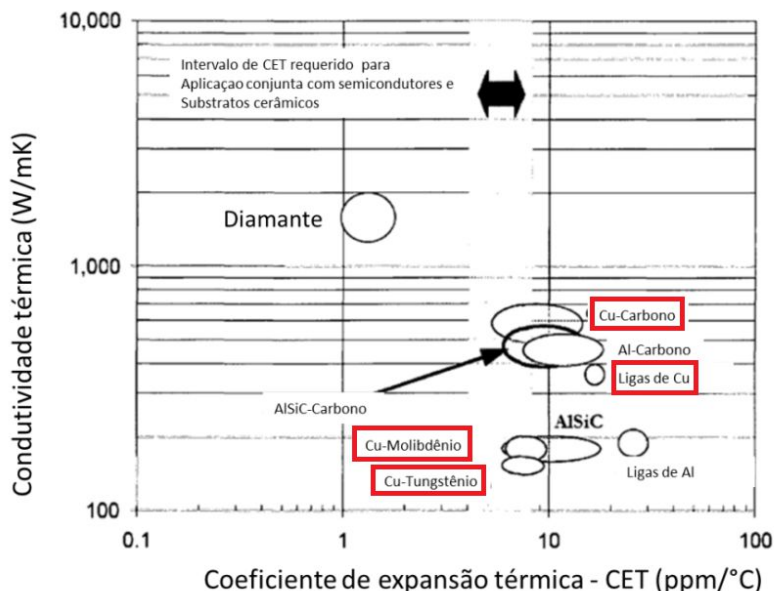
deles, o calor é dissipado, evitando o superaquecimento dos sistemas e a possível queima de componentes. (ZWEBEN, 1998)

Esta aplicação mostra-se interessante também para outros sistemas e não somente em componentes e sistemas eletrônicos. Dependendo da aplicação, há diferentes formas de atuação de um material em um sistema como gerenciador térmico. Pode haver a necessidade de materiais isolantes, materiais condutores em direções específicas ou ainda materiais com elevada capacidade térmica.

Um material com características de um material termicamente inteligente que funcione como sumidouro de calor em componentes eletrônicos, chamado de *heat sink* (dissipador de calor), deve possuir condutividade térmica superior a 500 W/mK e coeficiente de expansão térmica menor que $7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$. Estas características promovem um fluxo de calor adequado no material e previnem a elevada expansão e contração térmica durante o aquecimento e resfriamento do material. (KATTAMURI, 2004)

A Figura 15 mostra os diferentes materiais já utilizados em sistemas eletrônicos e seus respectivos coeficientes de expansão térmica e condutividade térmica. A figura mostra o intervalo onde ocorre o CET (coeficiente de expansão térmica) desejado para a aplicação conjunta com semicondutores e substratos cerâmicos. A mistura de componentes permite que as propriedades possam ser ajustadas de modo a fabricar-se o material com as características de gerenciamento térmico necessário para cada aplicação. Nesta figura não está incluído o ferro pois este possui valores de condutividade térmica menor que 100 W/mK , em torno de 80 W/mK , conforme Tabela 2 apresentada mais adiante.

Figura 14: Condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica de diferentes materiais.



Fonte: Kattamuri, 2004. Figura adaptada

Sabe-se que a maioria dos componentes em sistemas mecânicos é fabricada com matrizes ferrosas. Dessa forma se é desejado encontrar um material que tenha maior condutividade térmica que o ferro, deve-se buscar a fabricação de um material com misturas de elementos que apresentem valores de condutividade térmica maiores do que o ferro puro. A Tabela 2 mostra a condutividade térmica aproximada de diferentes materiais.

Tabela 2: Condutividade térmica de alguns materiais.

Material	Condutividade térmica (W/mK)
Diamante	1000
Prata	406
Cobre	372
Ouro	314
Alumínio	204
Zinco	110
Ferro	80

Fonte: (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Anexo 2.

Observando o valor de condutividade dos diferentes materiais, deve-se pensar em materiais que atendam às necessidades desejadas. É possível adaptar as propriedades de um material produzido por metalurgia do pó através do incremento ou retirada de elementos, mudança do tamanho de partícula e modificação das superfícies das mesmas.

3.5. MATERIAIS PARA APLICAÇÕES TÉRMICAS

Os materiais para aplicações térmicas têm sido largamente estudados desde a década de 60. A maior parte destes é utilizada em componentes eletrônicos, ferramentas de corte e como compósitos reforçados com fibras para fins estruturais (ZWEBEN, 1998). Estes podem ser classificados de acordo com a composição da matriz, metálica, cerâmica ou polimérica.

Um compósito de matriz metálica (CMM) é um material no qual uma fase metálica contínua é combinada com outra fase descontínua, a fim de melhorar as propriedades físicas e/ou mecânicas do material. A fase descontínua pode ser outra fase metálica, ou material cerâmico em diferentes formas como partículas ou fibras. Os metais mais tipicamente utilizados em CMM para aplicações térmicas são o cobre, o molibdênio, o alumínio e o magnésio (KATTAMURI, 2004).

O cobre, devido a sua alta ductilidade e elevado coeficiente de condutividade térmica, torna-se um atrativo para o desenvolvimento de CMM através do processo de fabricação via metalurgia do pó, pois a alta maleabilidade facilita o processo de compactação e as peças sinterizadas podem atingir valores apreciáveis de condutividades térmicas (COPPER ALIANCE, 2015).

Os compósitos de matriz cerâmica (CMC) ou do tipo CERMET são materiais aos quais é incorporada uma segunda fase à matriz cerâmica de modo a melhorar suas propriedades. Os materiais cerâmicos são reconhecidos por serem muito resistentes inclusive em altas temperaturas e quimicamente inertes. Porém a fragilidade é inerente aos materiais cerâmicos, e desta forma, em alguns casos, combinar cerâmica com aditivos metálicos ou poliméricos diminui sua fragilidade (P.W., DONALD I.W., 1976). Os CMC mais estudados até hoje são os C-C (compósitos carbono-carbono), desenvolvidos inicialmente para trabalhar por curtos períodos de tempo em altas temperaturas.

Devido à oxidação destes compósitos e o consumo do material em pouco tempo, os compósitos de SiC (C-SiC ou SiC-SiC) e os compósitos de matriz vítrea ganharam destaque (NASLAIN, 1996). Devido aos índices de retração dos materiais cerâmicos e alta fragilidade e inércia, o principal desafio para estes compósitos é que a interface entre os componentes seja coerente. Ultimamente os estudos estão voltados para formas de modificação da superfície dos aditivos ou da matriz ou ainda modificações durante o processamento, visando tornar a interface entre matriz e aditivo mais coerentes (COONS et al., 2013; GOWAYED et al., 2013; HERRMANN et al., 2014; MAILLÉ et al., 2014; MECHNICH; BRAUE, 2013; XIONG et al., 2014).

Sabe-se que os metais apresentam boa condutividade térmica, porém elevado coeficiente de expansão térmica. Desta forma, na pesquisa de materiais funcionais para aplicações em condutividade térmica, tem-se realizados diversos estudos de materiais que combinem as boas propriedades de condução térmica dos metais e que possuam partículas de segunda fase com o intuito de diminuir a expansão térmica dos mesmos. Agregar partículas de materiais cerâmicos tem sido uma alternativa encontrada por muitos grupos de pesquisa a fim de diminuir a expansão térmica destes materiais (EL-KADY; FATHY, 2014; HU; KONG, 2013; LIU et al., 2013; RAPE et al., 2012; XUE; YU, 2013).

Entre os materiais mais pesquisados encontram-se os materiais com matriz de Cobre e adições de partículas de diamante. O diamante pode atingir valores de condutividade térmica tão altos quanto 1500 W/m.K e valores de coeficiente de expansão térmica em torno de 10-6/K. O Cobre possui condutividade térmica em torno de 350 W/m.K, um valor elevado entre os metais. Desta forma ao combinarmos cobre e diamante espera-se que este CMM atinja valores ótimos de condutividade e coeficiente de expansão térmica para aplicação como material termicamente inteligente, porém, além do alto custo destas matérias primas, este material não é facilmente fabricável, uma vez que

o cobre não molha o diamante, ou seja, a interface entre os dois materiais é prejudicada ou simplesmente não ocorre (gerando vazios entre as fases) e a condutividade térmica cai drasticamente (ZWEBEN, 1998). Muita atenção tem sido dada aos compósitos de matriz metálica reforçados com diamante (CHEN; JIA; LI, 2011, 2013; CHUNG et al., 2014; FAN et al., 2011; HU; KONG, 2013; MANKOWSKI et al., 2014; MOUSSA; GARNIER; PEERHOSSAINI, 2013; RAPE et al., 2012; XUE; YU, 2013). Grande parte dos estudos está voltada à obtenção de uma interface coerente entre a matriz metálica e as partículas de diamante, para reduzir os defeitos na rede e facilitar o fluxo de calor através do material.

A interface entre o elemento adicionado como segunda fase e o elemento em maior quantidade é usualmente uma dificuldade encontrada no processamento dos materiais via metalurgia do pó. Qualquer defeito na rede do material, incluindo poros e interfaces incoerentes diminuem a condutividade térmica do material (GREENHUT, 2011; VINCENT et al., 2012). O custo de fabricação e disponibilidade de matéria prima também deve ser considerado e neste âmbito compósitos reforçados com diamante são economicamente inviáveis para algumas aplicações. Desta forma, alguns autores tem estudado a fabricação de CMM utilizando outros tipos de aditivos, como Al_2O_3 , Mo, grafite, entre outros. Uma solução amplamente estudada tem sido o recobrimento das partículas do aditivo com um material que forme uma boa interface com a matriz metálica (EL-KADY; FATHY, 2014; LIU et al., 2013, 2014; SMITH et al., 2013; ZHOU et al., 2010).

3.5.1. Materiais sinterizados à base de ligas Ferro e Cobre

Estes materiais já são amplamente conhecidos e utilizados na indústria para a fabricação de pastilhas de freios para automóveis. O disco de freio trabalha convertendo energia cinética do carro em energia térmica por atrito. Uma das características necessárias para o bom desempenho de uma pastilha de freio é que a dissipação de calor gerada na frenagem ocorra rapidamente (POPESCU et al., 2013). Buscando explorar melhor esta propriedade térmica de materiais de ferro cobre, deseja-se desenvolver um material sinterizado à base de ligas de ferro e cobre para aplicações em condutividade térmica em sistemas mecânicos.

Uma maneira de fabricar-se o compósito é através da sinterização assistida por fase líquida. Ou seja, a sinterização ocorre em temperaturas superiores à temperatura de fusão do cobre, de modo que este entra em

fase líquida, porém o ferro permanece sólido. Esta rota de processamento resulta normalmente em materiais de alta densidade quando o líquido molha o sólido, porém neste tipo de compósito observa-se algumas vezes o inchamento das peças após a sinterização, e a formação de poros ou exudação da fase líquida quando o líquido não é molhante em relação ao sólido.

No caso dos materiais à base de Fe e Cu acredita-se que este inchamento ocorre, pois o cobre líquido vai para os contornos de partículas do ferro deixando poros onde antes o cobre estava. Quando o compósito Fe-Cu é aquecido acima da temperatura de fusão do cobre, as partículas de cobre fundem e uma parte do cobre é consumida na difusão para o ferro durante o aquecimento. O cobre líquido entra nos poros, microporos e entre os contatos das partículas de ferro (ZHANG; SANDSTRÖM; WANG, 2004).

É sabido que poros e defeitos na rede cristalina são prejudiciais à condutividade térmica do material, desta forma, durante o processo de fabricação, deve-se trabalhar de forma a minimizar estes fatores. Para tentar diminuir a quantidade de poros, pode-se trabalhar com tempo e temperatura de sinterização, assim como com tamanhos de partículas dos pós de cobre e ferro e ainda a pressão de compactação. Tempos mais longos e temperaturas adequadas para a sinterização, usualmente reduzem o número de poros (desde que não haja inchamento e formação de porosidade secundária). O tamanho de partículas relativo entre as estruturas também permite gerar materiais com menor porosidade, por exemplo, ao misturar-se pós grosseiros com pós finos, a tendência é que os pós finos alojem-se entre os pós grosseiros. A pressão de compactação influencia diretamente na porosidade do compactado. Quanto maior a pressão a tendência é a diminuição na quantidade de poros.

Alguns autores já estudaram a fabricação de materiais de ferro e cobre via sinterização assistida por fase líquida. O uso de técnicas avançadas como infiltração de cobre líquido, sinterização em vácuo ou atmosfera de H_2 são utilizados na busca da obtenção de um compósito com as características desejadas (MALUCELLI et al., 2005; MORRIS, 2000; POPESCU et al., 2013; STROBL; KUPKA, 2011; VINCENT et al., 2012; ZHANG; SANDSTRÖM; WANG, 2004).

Outra forma de fabricação destes materiais é a sinterização via estado sólido. Neste caso a matriz é usualmente composta pelo cobre e o compósito pode ser sinterizado na temperatura de sinterização usual para este material, entre 840 e 900°C. Esta rota também é utilizada durante este estudo. Desta forma será possível obter conhecimento sobre

o comportamento dos materiais à base de ferro e cobre quando fabricados por ambas as rotas de sinterização.

4. METODOLOGIA

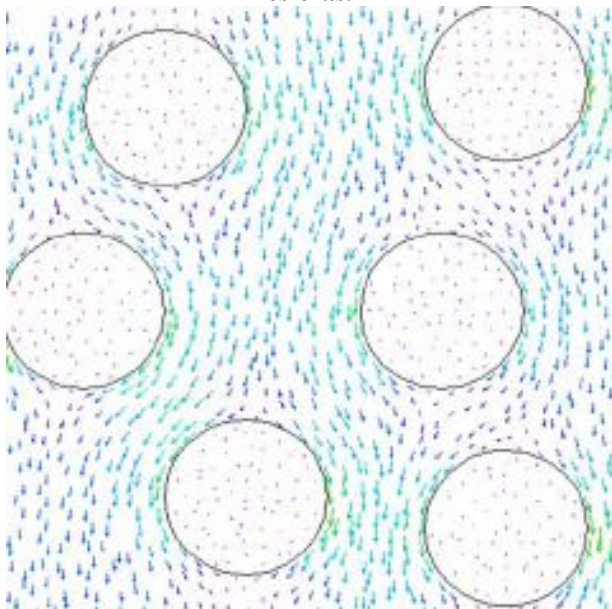
O tema que foi desenvolvido nesta dissertação de mestrado é parte de um conjunto de temas agrupados em um projeto de pesquisa do LabMat que tem como objetivo o desenvolvimento de um material sinterizado a base de ferro e cobre para aplicações em difusividade térmica. Esta é uma pesquisa exploratória, que visa estabelecer uma base de pesquisa desses materiais no LabMat, através dos recursos e uso dos equipamentos disponíveis.

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de um compósito termicamente inteligente, que possua maior condutividade térmica que o ferro puro fabricado sob as mesmas condições.

A primeira etapa consistiu na definição de quais materiais seriam empregados e qual a microestrutura final desejada (projeto microestrutural). Nesta etapa foi levada em conta a proporção entre as fases e o tamanho relativo das partículas. Através de informações da literatura e do grupo de pesquisa dentro do LabMat é desejada uma microestrutura final de compósito o qual a fase descontínua esteja envolta pelo aditivo condutor, fase contínua. Desta forma quer-se testar a hipótese de que se a fase descontínua for ferrosa, e a fase contínua condutora, a condutividade térmica final deste material deve ser maior que do ferro puro, uma vez que o calor fluirá pela fase contínua condutora.

Foram estudados dois tipos de materiais. O Grupo #1 consiste em materiais fabricados via sinterização assistida por fase líquida e tem o ferro como elemento predominante e o cobre como aditivo. O Grupo #2 consiste em materiais fabricados via sinterização no estado sólido onde a fase predominante é de cobre e a fase adicionada é o ferro puro. Em ambos os casos deseja-se que o calor flua pela fase condutora de cobre, conforme Figura 15.

Figura 15: Vetores indicando o fluxo de calor quando dois materiais com diferentes condutividades térmicas são parte da microestrutura. Neste caso A condutividade térmica da fase contínua é maior que a condutividade térmica da fase descontínua dispersa na forma de esferas.



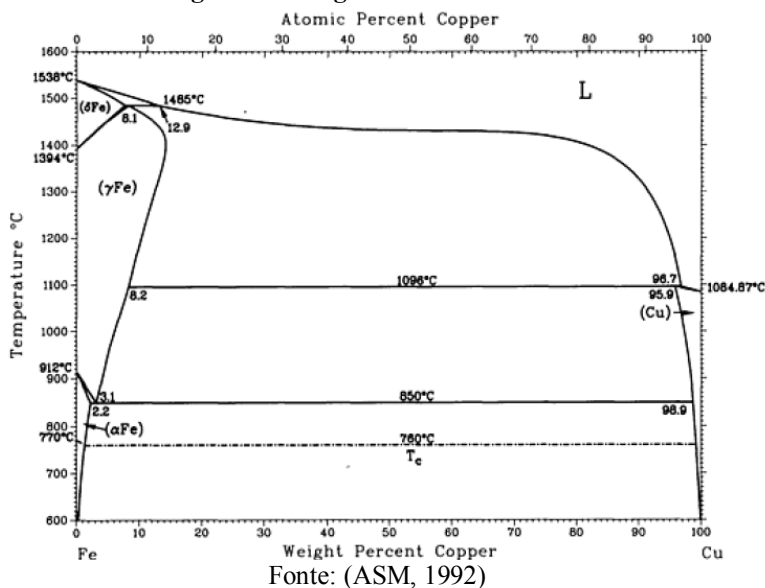
Fonte: (CARSON et al., 2005). Figura adaptada.

Para que esta microestrutura final seja produzida, é necessário dois pós com diferentes tamanhos de partículas. Assim, o pó com menor tamanho de partícula, neste caso pó de cobre, será a fase contínua e preencherá os espaços entre as partículas de ferro que possuem maior tamanho.

Em um estudo feito por Pacheco et al. (2007), percentuais de cobre abaixo de 35% resultaram em ilhas isoladas de Cu na matriz ferrosa, sob as condições de processamento utilizadas, e não houve formação de fase contínua (PACHECO et al., 2007). Neste estudo com sinterização assistida por fase líquida, foram testados percentuais de cobre entre 20% e 40% em volume em relação a matriz ferrosa, para entender primeiramente como se dá a formação e distribuição da fase líquida.

O Grupo #1 de amostras (vide planejamento experimental) foi sinterizado através de uma combinação de sinterização assistida por fase líquida em 1090°C e sinterização em fase sólida. Como a temperatura de fusão do cobre é de 1083°C este deve entrar em fase líquida quando a 1090°C, e devido a solubilidade do Cu no Fe, deve haver formação de solução sólida. Observando o diagrama binário Fe-Cu, Figura 16 (ASM, 1992), nota-se que em temperatura ambiente as fases são Fe e Cu, o Cu dissolve até 2,2% em fase ferrita e até 13% em fase austenita. Como o cobre é mais solúvel no ferro do que o ferro no cobre, a sinterização de Fe e Cu via fase líquida usualmente resulta em inchamento das amostras durante o processo, pois o cobre difunde entre os grãos de ferro e deixa para trás vazios no material (ZHANG; SANDSTRÖM; WANG, 2004).

Figura 16: Diagrama de fases Fe-Cu.



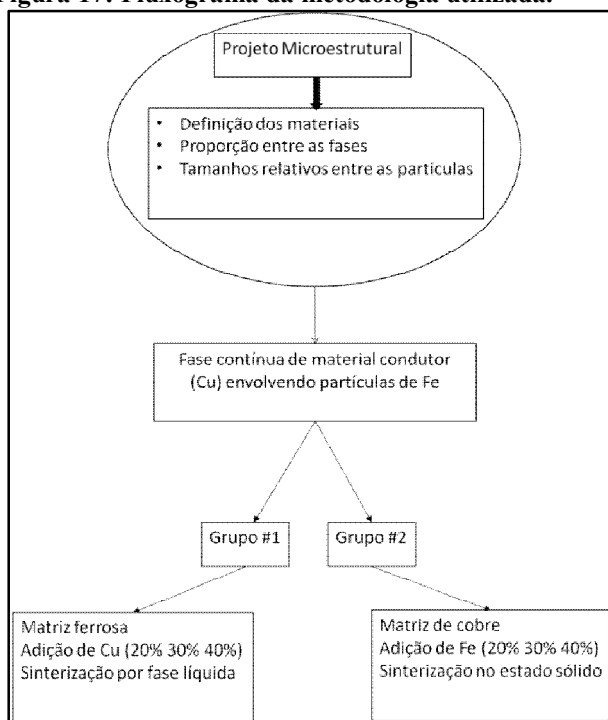
Visando diminuir este inchamento, as amostras sinterizadas via fase líquida, permaneceram neste estado durante apenas 5 minutos, tempo suficiente para formação e espalhamento desta, porém com pouco inchamento associado. Após 5 minutos em fase líquida, a temperatura das amostras foi levada até 1050°C de forma que a sinterização seja completada em estado sólido. Em trabalhos anteriores no laboratório

amostras com ferro já haviam sido efetivamente sinterizadas a 1050°C (FURLAN, 2013; S.F. BRUNATTO, I. KÜHN, 2003).

O Grupo #2 foi sinterizado via sinterização no estado sólido. Espera-se que este grupo não apresente problemas dimensionais relacionados a inchamento por formação da fase líquida. Além disso, a menor temperatura de sinterização, e o ciclo de sinterização em apenas uma etapa, tornam o processo mais barato e de fácil reprodução. Neste Grupo também se procurou entender quanto a adição de Fe em uma matriz de cobre interfere na condutividade térmica do material.

A Figura 17 mostra um fluxograma da metodologia utilizada.

Figura 17: Fluxograma da metodologia utilizada.



Fonte: Próprio autor.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho é um estudo inicial no LabMat da UFSC sobre materiais para aplicação térmica. Não há até o momento nenhum estudo deste tipo no LabMat, portanto é importante que sejam feitos experimentos básicos para conhecer o comportamento dos materiais, avaliar a possibilidade de utilizar os equipamentos já disponíveis para fabricação das amostras e quais são as limitações durante o processamento. Espera-se que este estudo será a base para futuros trabalhos de materiais para aplicações térmicas dentro do LabMat.

5.1. MATÉRIAS PRIMAS E MISTURAS

Os pós utilizados neste trabalho encontram-se descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Pós utilizados na preparação dos materiais.

Material	Fabricante	Tamanho médio de partícula (d_{50})
Cu	Epson	10um
Fe	Höganäs	100um

Fonte: Próprio autor

A Tabela 4 mostra a composição química descrita pelo fabricante do pó de cobre.

Tabela 4: Composição química do pó de cobre fornecida pelo fabricante.

Cu (% massa)	Bal.
C (% massa)	0,002
O (ppm)	1

Fonte: Epson Atmix Corporation

A Tabela 5 mostra a composição química descrita pelo fabricante do pó de ferro.

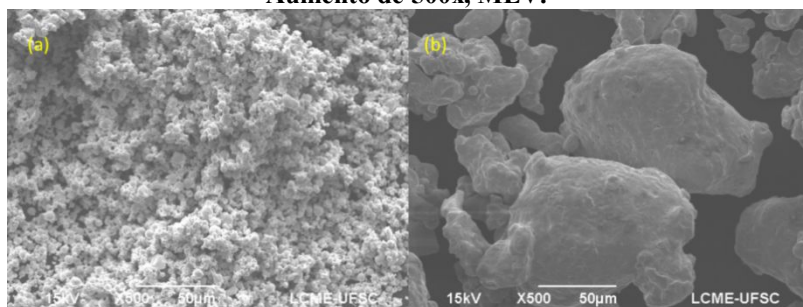
Tabela 5: Composição química do pó de ferro fornecida pelo fabricante. % em massa.

Fe	Bal.
C	0,003%
S	0,007%
O	0,11%

Fonte: Höganäs Brasil Ltda.

A Figura 18 mostra uma imagem de MEV dos pós de Cu e Fe.

Figura 18: (a) Morfologia do pó de Cu. (b) Morfologia do pó de ferro. Aumento de 500x, MEV.

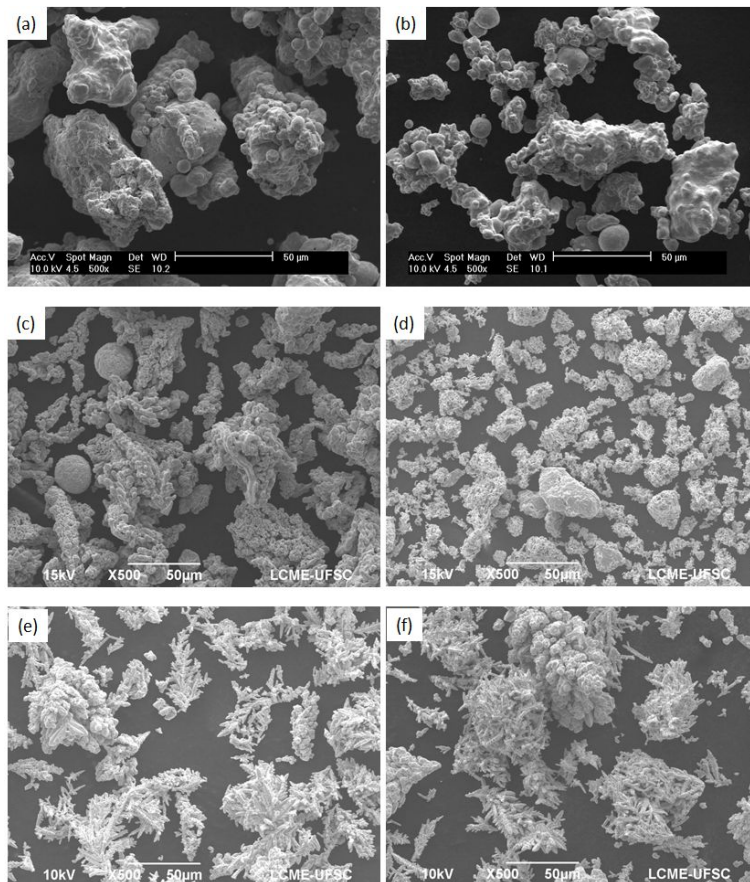


Fonte: Próprio autor.

A diferença de tamanhos entre os pós permite um empacotamento de modo a minimizar porosidade. O cobre por ser bem menor que o pó de ferro, alojara-senos espaços vazios entre as partículas de ferro.

Foram feitas imagens de outros pós de cobre disponíveis no laboratório, conforme Figura 19. Porém escolheu-se este pó da Epson devido ao seu formato arredondado e tamanho de partícula reduzido.

Figura 19: Pós de cobre disponíveis no LabMat. (a) Fabricante Derivata. Aumento de 500x. (b) Fabricante JB Química. Aumento de 500x. (c) Fabricante Reomix. Aumento de 500x. (d) Fabricante SMC. Aumento de 500x. (e) Fabricante Viner/MCL2. Aumento de 500x. (f) Fabricante Viner/MCM3-1. Aumento de 500x.



Fonte: Próprio autor.

5.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os pós foram misturados em um misturador do tipo Y por 60 minutos com uma rotação aproximada de 60 RPM. As misturas foram compactadas uniaxialmente a frio com pressão de compactação de 700 MPa. Foi utilizada esta elevada pressão de compactação de modo a obter-se um reduzido valor de porosidade à verde das amostras. Foi feita compactação em prensa manual Skay quando foram fabricados cilindros de 10 mm de diâmetro, para ensaio de sinterização em dilatômetro. As amostras foram compactadas em prensa semi-automática Gabrielli (diâmetro de 20 mm x 6 mm altura) quando foram fabricadas amostras para caracterização microestrutural e ensaios de condutividade térmica. As misturas realizadas foram divididas em dois grupos e estão descritas na Tabela 6.

5.3. SINTERIZAÇÃO

A sinterização ocorreu em um forno tubular com atmosfera controlada de Ar/H_2 (95/5). Para as amostras do Grupo #1 a taxa de aquecimento utilizada foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1080°C , onde foi feito um patamar durante 10 minutos a fim de estabilizar a temperatura nas amostras e após isso a temperatura foi elevada até 1090°C durante 5 minutos, temperatura na qual o cobre estaria em fase líquida. Após 5 minutos em fase líquida a temperatura foi reduzida para 1050°C e mantida durante 60 minutos a fim de completar-se a sinterização. As amostras do Grupo #2 foram sinterizadas a 900°C , por 60 min com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A Tabela 6 mostra os ciclos realizados de acordo com cada tipo de amostra.

Tabela 6: Grupos de amostras preparadas.

	Ciclo de sinterização	Matriz	Elemento adicional	% Cu (v/v)	Amostra
Grupo #1	10°C/min 1080°C - 10min 1090°C - 5min 1050°C - 60min	Fe	-	0	Fe puro
		Fe	Cu	20	FeCu20
				30	FeCu30
				40	FeCu40
Grupo #2	10°C/min 900°C - 60min	Cu	-	0	Cu puro
		Cu	Fe	80	CuFe20
				70	CuFe30
				60	CuFe40

Fonte: Próprio autor.

5.4. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA

Foi realizada em aparelho Netzsch modelo Júpiter F3 em atmosfera controlada de Ar/H₂ (95/5%). A taxa de aquecimento foi de 10°C/min até a temperatura de 1125°C mantida por uma hora.

5.5. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As amostras foram analisadas em microscópio óptico (Olympus BX60) e microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6390LV com microssonda EDAX acoplada).

5.6. ENSAIO DE MICRODUREZA

Os ensaios de microdureza Vickers foram feitos em um equipamento Leco Microhardness Tester LM100AT com carga de 50g. Foram feitas 5 identificações em cada amostra, na região da matriz.

5.7. ENSAIO DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA

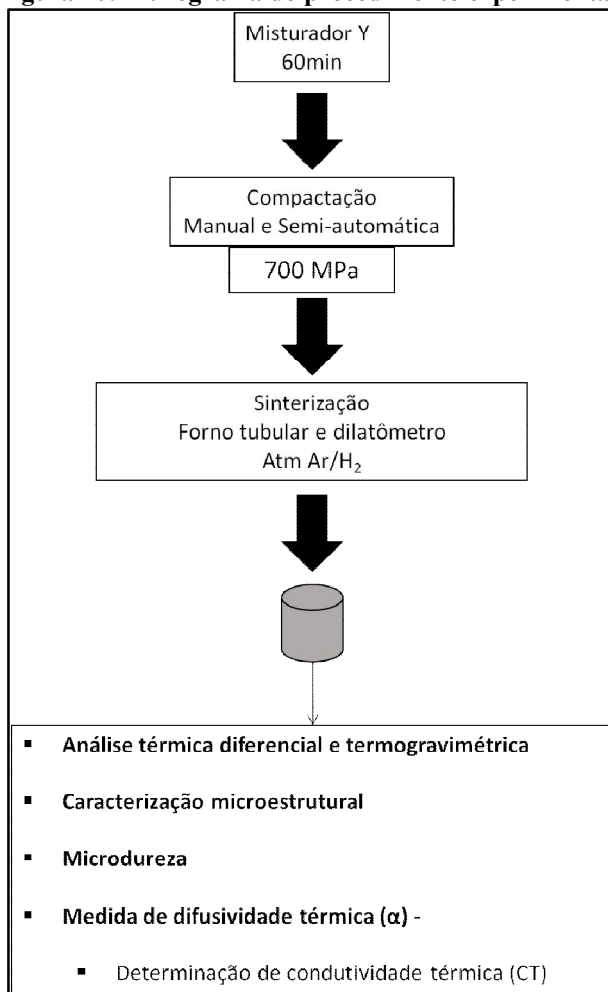
O ensaio de difusividade térmica foi realizado do equipamento Nanoflash LFA447 da Netzsch localizado na Escola de Química da UFRJ. As amostras foram cortadas em formato quadrado (10mm x 10mm) e altura entre 3 e 5mm. As espécies foram recobertas com grafite a fim de garantir que toda a energia inserida nas amostras fora absorvida (procedimento padrão do equipamento). Um laser incide de um lado das amostras e o aumento de temperatura na face oposta é medido com um detector infravermelho. Através deste ensaio é possível obter-se a difusividade térmica de cada amostra. A difusividade térmica é medida em mm^2/s .

A partir da difusividade térmica é possível calcular-se a condutividade térmica. Para isso, foi medida a densidade de cada amostra e o calor específico de cada uma foi calculado, utilizando-se a regra das misturas. A Equação 3 mostra como é calculado o calor específico. Na equação C_p é o calor específico, f é a proporção de cada fase. Os números 1, 2 e 3 indicam as fases cobre, ferro e poro. A porosidade foi calculada através da comparação entre a densidade teórica de cada amostra e a densidade medida. A condutividade térmica foi calculada multiplicando-se a difusividade pela densidade e pelo calor específico de cada amostra.

$$C_{pmix} = C_{p1} * f_1 + C_{p2} * f_2 + C_{p3} * f_3 \quad (3)$$

O fluxograma da Figura 20 mostra como os materiais foram preparados e as análises feitas nas amostras.

Figura 20: Fluxograma do procedimento experimental.



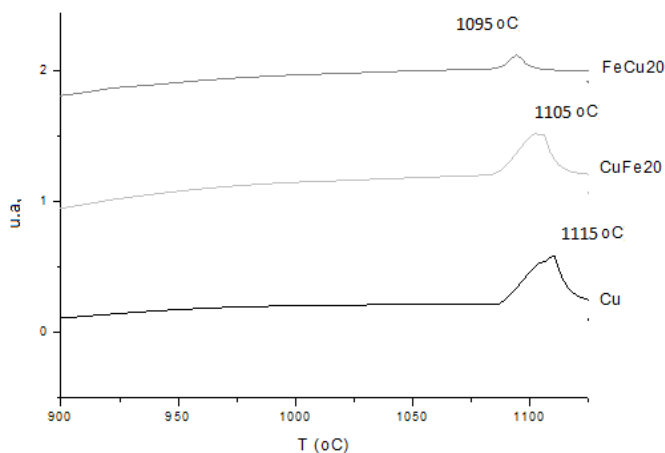
Fonte: Próprio autor.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA

A Figura 21 mostra as curvas de Análise térmica diferencial (DTA) para uma amostra FeCu20 (20% de cobre), CuFe20 (80% de cobre) e cobre puro. Este ensaio tem como principal objetivo detectar as temperaturas das reações térmicas envolvidas e caracterizá-las como endotérmicas e exotérmicas. Este tipo de informação faz deste método uma importante ferramenta para determinar alguns parâmetros do ciclo de sinterização e caracterizar os materiais estudados, principalmente a definição da temperatura de fusão. O gráfico DTA mostra as curvas a partir de 600°C, pois antes desta temperatura nenhuma transformação importante foi observada. Nota-se o pico endotérmico relativo à fusão do cobre para todos os materiais e que a adição de ferro ao cobre (amostra CuFe20 - 20% Fe e FeCu20 - 80% Fe) altera para valores menores de temperatura o pico. A temperatura inicial do pico de fusão é praticamente a mesma nas três amostras analisadas, porém há variação no formato e tamanho pico. A amostra de cobre puro tem o pico mais largo e conforme é adicionado ferro à mistura o tamanho do pico diminui, esse comportamento é provavelmente associado à quantidade de material (Cobre) fundido.

Figura 21: Análise térmica diferencial do Cu puro e das amostras FeCu20 e CuFe20.

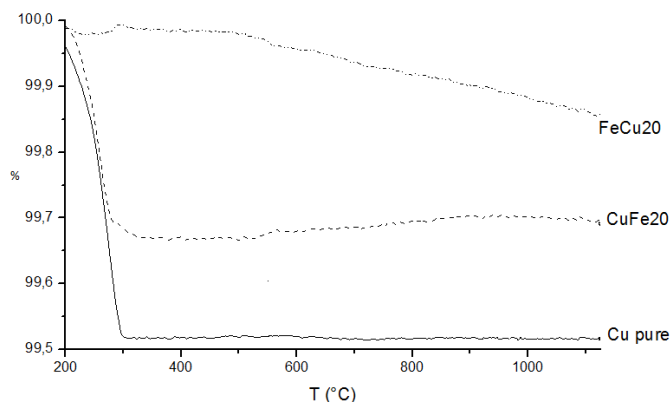


Fonte: Próprio autor.

A curva de perda de massa, Figura 22 mostra que o cobre puro foi o que perdeu mais massa durante o aquecimento. Isso ocorre, pois a temperatura de fusão do cobre é de 1084°C e quando aquecido até 1125°C há evaporação de parte do cobre.

A perda de massa mais efetiva se dá entre 200°C e 300°C, provavelmente devido perda de água adsorvida ou à redução dos óxidos uma vez que o ensaio ocorreu em atmosfera redutora. A perda de massa máxima é em torno de 0,5% para a amostra de Cu puro, o que é um valor considerado baixo e aceitável para o processo. É importante ressaltar que as amostras foram preparadas sem adição de qualquer lubrificante.

Figura 22: Perda de massa em função do tempo do Cu puro e das amostras FeCu20 e CuFe20. Temperatura elevada até 1125°C.



Fonte: Próprio autor.

6.2. ENSAIOS DE SINTERIZAÇÃO EM DILATÔMETRO DIFERENCIAL

Os parâmetros de sinterização foram escolhidos após algumas tentativas com outros parâmetros e estudos realizados no dilatômetro. Primeiramente tentou-se reproduzir condições utilizadas em trabalhos anteriores (G. HAMMES, A. N. KLEIN, M. V. SILVEIRA, 2011) onde utilizou-se a temperatura de 1125 °C durante 60 minutos para sinterização em peças com menor percentual de cobre (15% em volume). Entretanto, no presente trabalho, as peças sinterizadas em 1125°C sofreram grande instabilidade dimensional (algumas amostras ficaram deformadas) e com manchas na superfície. A Figura 23 mostra uma peça de FeCu30 sinterizada a 1125°C durante uma hora. Nota-se a péssima condição da superfície e o abaulamento na parte inferior da amostra devido a deformação desta. A má condição superficial remete aos problemas de exudação descritos anteriormente quando não há molhabilidade entre a fase líquida e a fase sólida durante a sinterização.

Figura 23: Amostra de FeCu30 sinterizada a 1125°C durante 60 minutos.



Fonte: Próprio autor.

Os ensaios de sinterização no dilatômetro foram realizados com os mesmos parâmetros das amostras sinterizadas no forno. O equipamento utilizado foi o dilatômetro Netzsch 402C com acompanhamento das variações dimensionais das amostras. Foi feito vácuo no equipamento antes de começar o ensaio a fim de evitar contaminação. A Figura 24 mostra a vaporização do cobre no equipamento de dilatômetro quando uma amostra de FeCu20 foi sinterizada a 1125°C. Este comportamento de vaporização está conforme com os resultados obtidos na análise térmica diferencial (DTA) que mostra a fusão do cobre em temperaturas inferiores a 1125°C.

Figura 24: Vaporização do Cu após ensaio de sinterização realizado em dilatômetro em uma amostra de FeCu20, a 1125oC durante 60min.

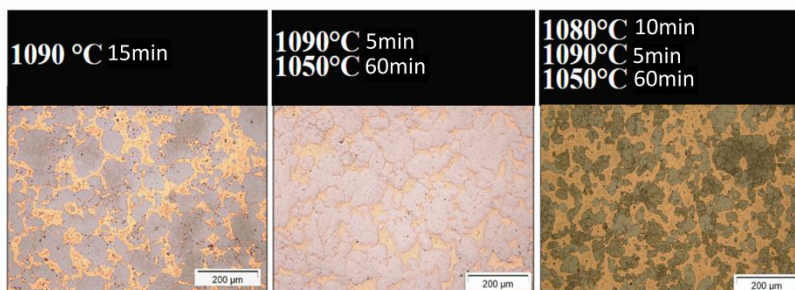


Fonte: Próprio autor

Alterações realizadas na temperatura de sinterização e tempo de patamar apresentaram resultados muito interessantes. Foi realizado um

ciclo a 1090°C por 5 minutos, porém o tempo não foi suficiente para formar a fase líquida em toda a amostra. Quando o tempo foi de 15 minutos a 1090°C, as amostras tiveram abaulamento e manchas, similarmente as amostras sinterizadas em 1125 °C. Desta forma a solução encontrada, para as amostras do Grupo #1 foi estabilização da temperatura em todas as amostras a 1080°C por 10 minutos, elevação acima da temperatura de fusão por 5 minutos e posterior sinterização por uma hora, no estado sólido, a 1050°C. A Figura 25 mostra um comparativo entre as microestruturas dos três ciclos realizados. Demais resultados de microestrutura serão apresentados mais adiante.

Figura 25: Microestruturas de amostra FeCu40 sinterizadas em diferentes condições.



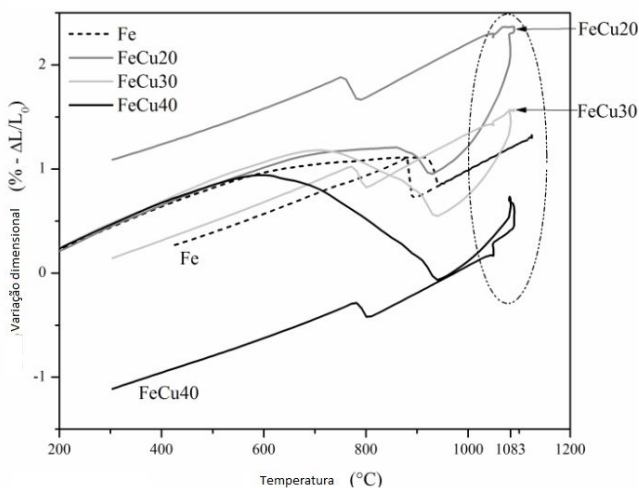
Fonte: Próprio autor

Através das curvas de acompanhamento no dilatômetro durante a sinterização das peças, verifica-se que as amostras do Grupo #1 tem um pico de expansão em 1090°C, resultado da formação da fase líquida do cobre, esta expansão é suprimida ao reduzir-se a temperatura e realizar o patamar de sinterização em 1050 °C (em fase sólida). Todas as amostras apresentaram inchamento que se inicia em torno de 1020°C, círculo pontilhado na Figura 26.

A amostra com maior expansão associada é a com 20% de cobre, especialmente quando houve formação da fase líquida, e a amostra com maior retração global foi aquela com 40% de cobre. Em aproximadamente 920°C ocorre a transformação da ferrita para a austenita durante o aquecimento, o mesmo ocorre na amostra de ferro puro. No resfriamento a transformação contrária ocorre em menor temperatura que do ferro puro (Figura 27). Isso ocorre pois há difusão do cobre para o ferro e o cobre é um elemento estabilizador da austenita. Esta difusão de cobre não depende do valor máximo de cobre

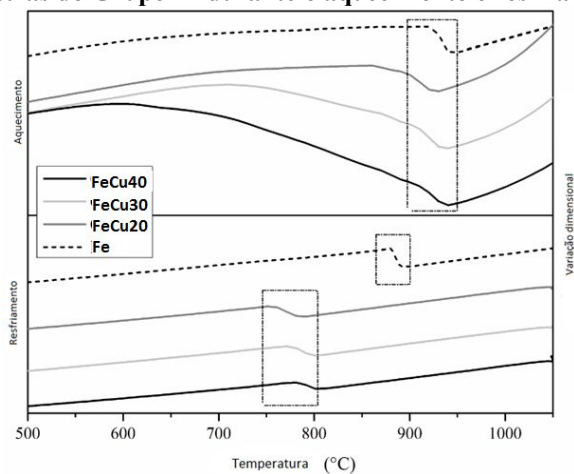
adicionado, uma vez que para todas as amostras a quantidade de cobre adicionado foi maior que o limite máximo de solubilidade (ASM, 1992).

Figura 26: Comportamento das amostras do Grupo #1 durante a sinterização.



Fonte: Próprio autor

Figura 27: Transformações alotrópicas (marcadores retangulares) das amostras do Grupo #1 durante o aquecimento e resfriamento.

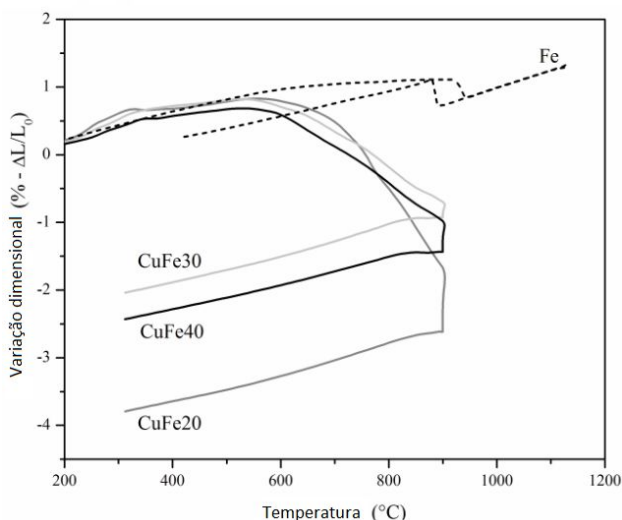


Fonte: Próprio autor

Na Figura 28 têm-se as curvas de acompanhamento da sinterização das peças do Grupo #2. Em aproximadamente 300°C observa-se uma inflexão na curva. Isto é associado a perda de massa observada no ensaio de STA (vide tópico anterior). Ocorre expansão inicial até aproximadamente 600°C. Essa expansão é natural e deve-se ao aquecimento da amostra, que gera maior vibração na rede e conseqüentemente maior espaçamento, fator associado ao coeficiente de expansão térmico do cobre. Após o período de expansão observa-se a retração associada ao processo de sinterização. Percebe-se maior retração da amostra com 20% de ferro, ou seja, a que possui mais cobre, comportamento já esperado. O comportamento das amostras com 30% e 40% de ferro é similar, porém a retração durante a sinterização é menor nestas amostras e as amostras não seguem um padrão. Era esperado que a amostra com menor teor de ferro (FeCu40) retraísse menos do que a amostra FeCu30, o que não ocorreu.

É possível verificar ainda que os materiais com matriz de cobre possuem um valor de retração global maior do que os materiais de matriz ferrosa (valor máximo de 4% contra 1,1%).

Figura 28: Curvas resultantes dos ensaios de sinterização em dilatômetro das amostras do Grupo #2.

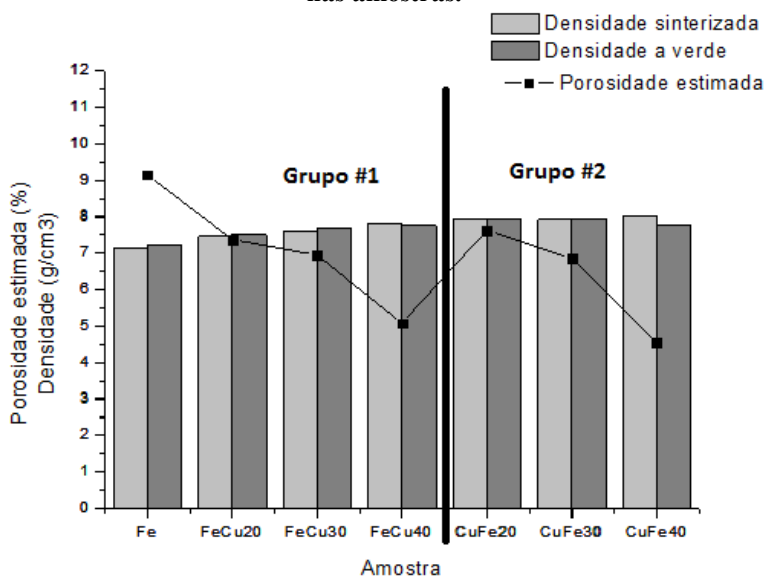


Fonte: Próprio autor

6.3. DENSIDADE E POROSIDADE

A densidade de cada amostra foi medida geometricamente, com uso de paquímetro e balança analítica, nas amostras a verde e densidade pelo método de Arquimedes nas amostras sinterizadas, durante a medida de densidade pelo método de Arquimedes as amostras foram recobertas com spray de silicone a fim de evitar a infiltração de água nas amostras. A densidade teórica de cada amostra foi calculada levando em conta o percentual de cobre e ferro em cada amostra, via lei das misturas. Através da diferença entre a densidade teórica e a densidade medida foi calculada a porosidade dos materiais. A Figura 29 mostra as densidades e a porosidade calculada de cada material.

Figura 29: Densidade a verde e sinterizada e evolução da porosidade nas amostras.



Fonte: Próprio autor

O ensaio de difusividade térmica foi realizado. A partir deste resultado é possível calcular a condutividade térmica do material. Para realização deste cálculo a difusividade (α) deve ser multiplicada pela

densidade (ρ) e pelo calor específico (C_p) do material, conforme Equação 4.

$$CT = \alpha * \rho * C_p \quad (4)$$

O cálculo da porosidade é importante, pois se deseja saber o calor específico de cada amostra a fim de realizar o cálculo de condutividade térmica. Como não havia equipamento disponível para medição do calor específico, decidiu-se por realizar o cálculo teórico do mesmo. Para isto, foi considerado que cada amostra é composta por ferro, cobre e poros. O calor específico de cada amostra foi calculado segundo Equação 3 mostrada anteriormente. A Tabela 7 mostra o resultado do calor específico calculado para cada amostra.

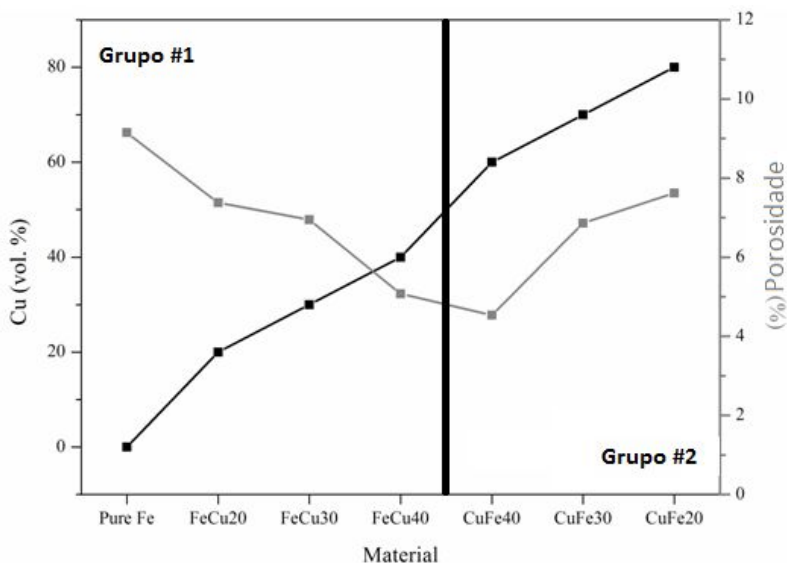
Tabela 7: Calor específico calculado para as amostras estudadas.

	Amostra	Calor específico KJ/Kg.K
Grupo #1	Fe	0,50
	FeCu20	0,49
	FeCu30	0,48
	FeCu40	0,46
Grupo #2	Cu	0,39
	CuFe20	0,45
	CuFe30	0,44
	CuFe40	0,46

Fonte: Próprio autor

É interessante observar alguns resultados agrupados. A Figura 30 mostra a variação da porosidade das amostras em função do aumento do teor de cobre.

Figura 30: Variação da porosidade em função do percentual de cobre nas amostras.



Fonte: Próprio autor

Entre as amostras do Grupo #1 é possível afirmar que o aumento no teor de cobre diminuiu a porosidade gradativamente. Enquanto que nas amostras do Grupo #2 o comportamento é inverso.

Com exceção da amostra FeCu40 produzida via fase líquida, que apresentou baixa porosidade devido ao alto teor de cobre que possibilita melhor sinterabilidade, as amostras do Grupo #1 apresentaram um valor de porosidade acima do esperado. Algumas razões que explicam este comportamento são elencadas a seguir:

- a baixa molhabilidade do cobre líquido em relação ao ferro sólido não permite boa sinterabilidade das espécies (GERMAN; SURI; PARK, 2008).

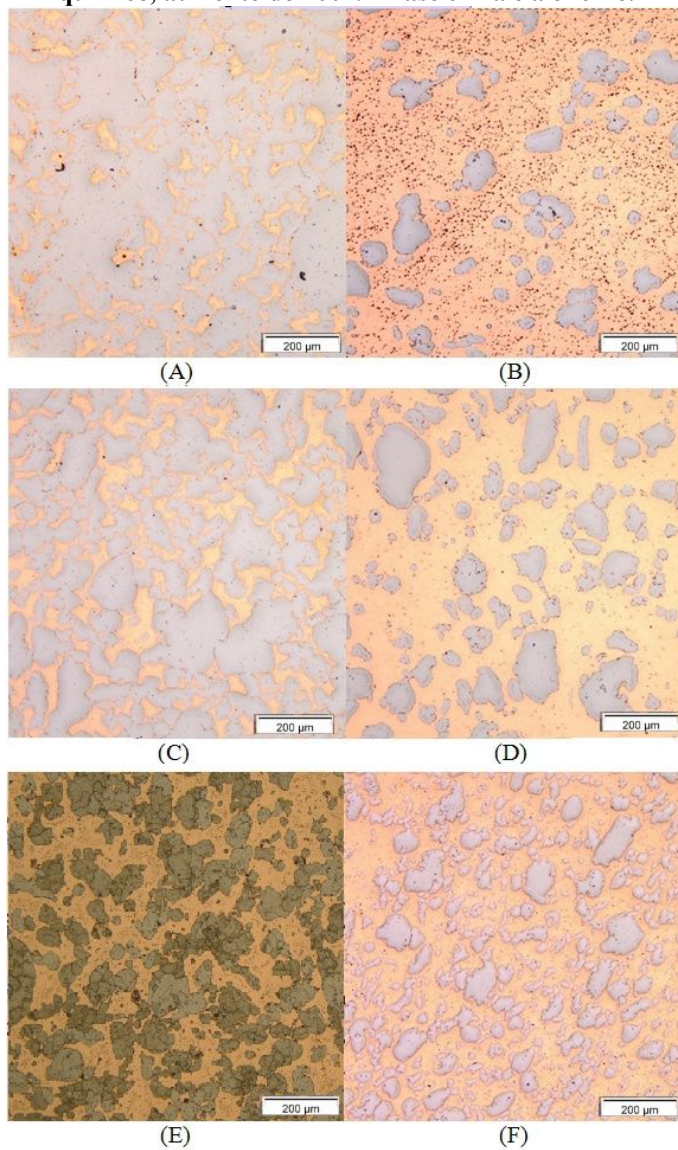
- a diferença entre os coeficientes de difusão do cobre para o ferro e do ferro para o cobre. Como a difusão do cobre no ferro é maior que o oposto, há formação de poros residuais na fase de cobre (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Apesar das experiências anteriores em outros grupos de pesquisa do LabMat, neste caso a temperatura de 1050°C não foi suficiente para sinterizar de forma adequada as amostras de matriz ferrosa.

6.4. ANÁLISE MICROESTRUTURALE MICRODUREZA

Observando a microestrutura das amostras de FeCu20, FeCu30 e FeCu40 (Figura 31-A, C e E) percebe-se o aumento da fase contínua de cobre (o ferro é a fase cinza) conforme há o aumento da adição de cobre nas microestruturas do Grupo #1. A aparente porosidade maior da amostra FeCu40 não se confirma quando é calculada a porosidade através da comparação da densidade medida e da densidade teórica. Acredita-se que a aparente ausência de poros nas outras amostras seja devido à preparação metalográfica, o cobre por ser um material mole dificulta a preparação metalográfica por ser facilmente deformável e pode vir a encobrir os poros existentes. Para as amostras do Grupo #2 (Figura 31-B, D e F) em todos os casos há formação de fase contínua de cobre.

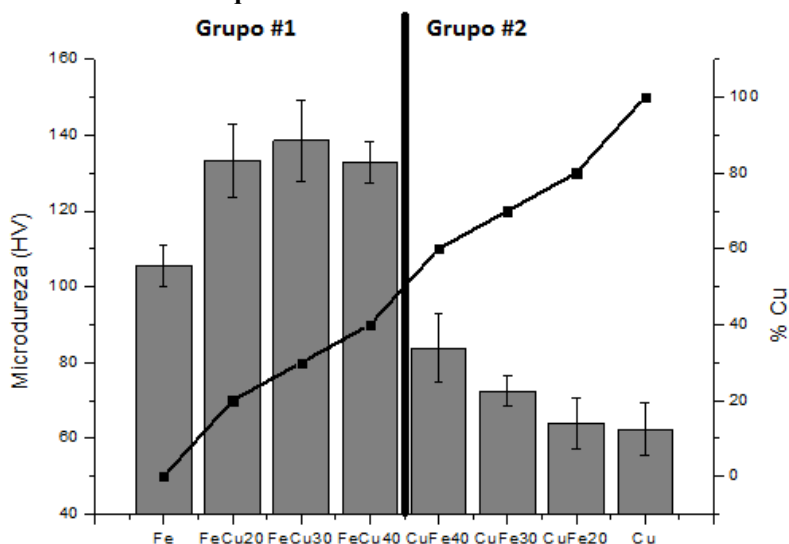
Figura 31: Microestrutura das amostras (A) FeCu20 (B) CuFe20 (C) FeCu30 (D) CuFe30 (E) FeCu40 e (F) CuFe40. MO, sem ataque químico, aumento de 200x. A fase cinza é o ferro.



Fonte: Próprio autor

Através do ensaio de microdureza (Figura 32), foi possível comprovar a difusão entre ferro e cobre. As amostras ensaiadas tiveram maior dureza que amostras de ferro e cobre puros, devido ao endurecimento via solução sólida.

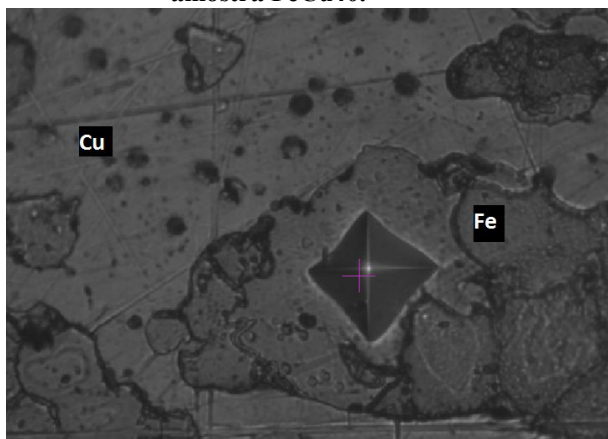
Figura 32: Microdureza das amostras sinterizadas de acordo com a quantidade inicial de cobre.



Fonte: Próprio autor

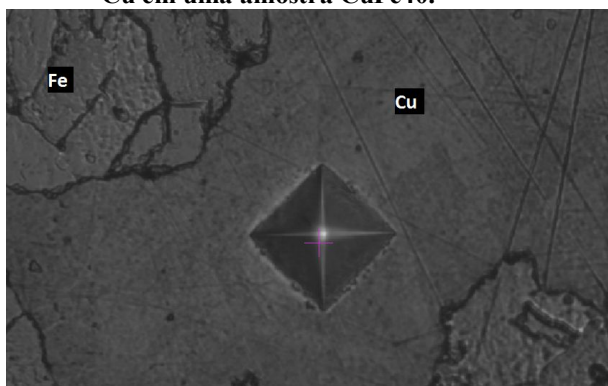
A Figura 33 mostra uma indentação realizada em uma amostra FeCu40. A indentação foi aplicada na partícula de ferro. Ferro e Cobre estão indicados na figura. A Figura 34 mostra uma indentação realizada para ensaio de microdureza em uma amostra CuFe40. Ferro e cobre estão indicados na figura.

Figura 33: Ensaio de microdureza. Identação na matriz de ferro da amostra FeCu40.



Fonte: Próprio autor.

Figura 34: Ensaio de microdureza. Identação realizada na matriz de Cu em uma amostra CuFe40.

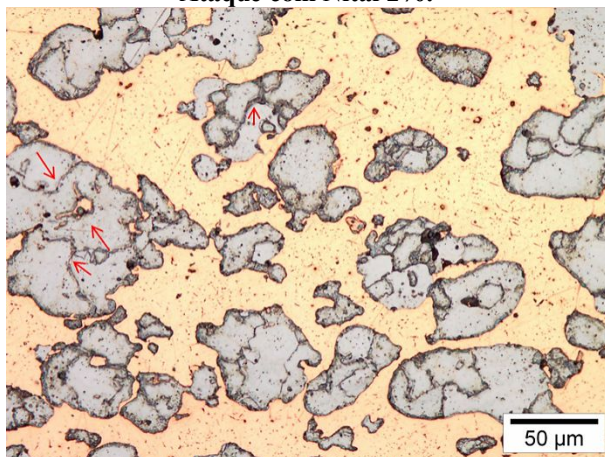


Fonte: Próprio autor.

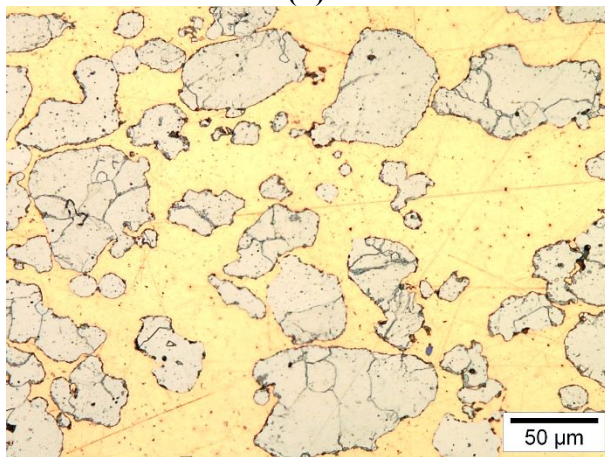
A Figura 35-Amostra a microestrutura da amostra FeCu40, com aumento de 500x, atacada com Nital 2%. As setas vermelhas indicam pontos onde é possível observar o cobre nos contornos de grão do ferro. Este fenômeno ocorre quando o cobre entra em fase líquida, primeiramente ele se espalha entre as partículas de ferro e então penetra entre os contornos de grão. Analisando a amostra CuFe40 com aumento de 500 vezes e atacada com Nital 2% (Figura 35-B) percebe-se que o

cobre não está entre os contornos de grão do ferro como ocorre nas amostras do Grupo #1, sinterizadas via fase líquida. O cobre em fase líquida penetra nos contornos de grão do ferro, o mesmo fenômeno não é observado em sinterização no estado sólido.

**Figura 35: Amostras (A)FeCu40 e (B)CuFe40. Aumento de 500x.
Ataque com Nital 2%.**



(A)



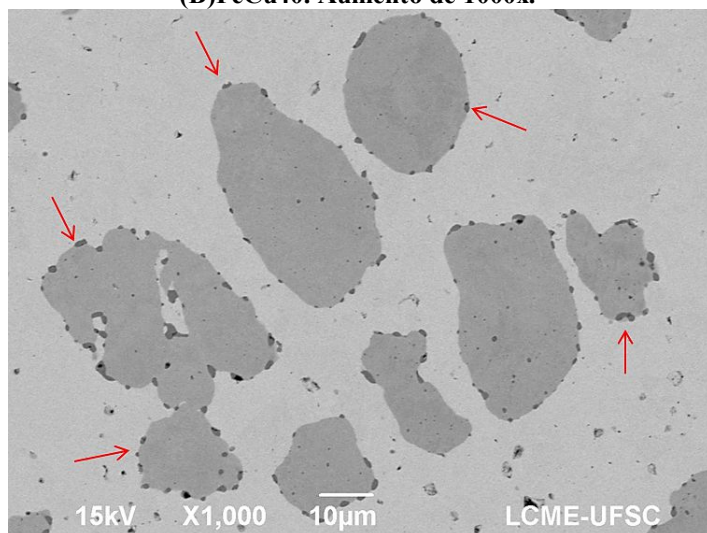
(B)

Fonte: Próprio autor

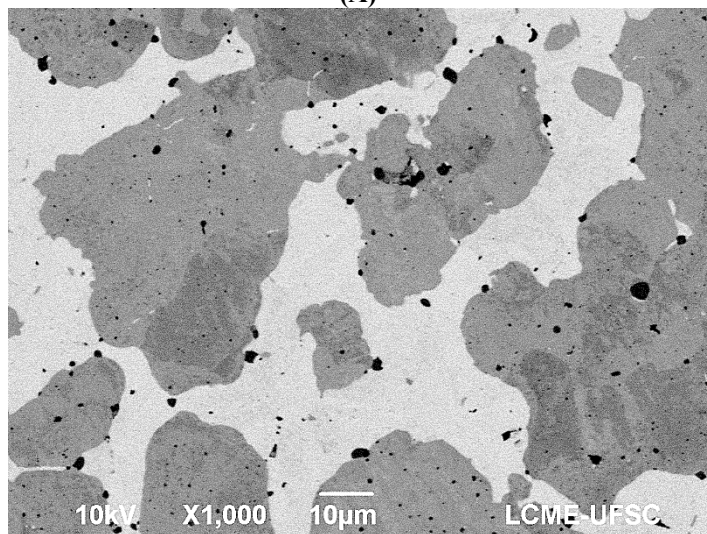
Uma imagem obtida via microscopia eletrônica da amostra CuFe40 (Figura 36-A) mostra pequenos pontos escuros ao redor das partículas de ferro, indicados por setas vermelhas. Os mesmos pontos aparecem em menor quantidade na amostra FeCu40 (Figura 36-B). Estes pontos foram identificados via EDS como uma mistura de elementos como Mn, Si, Cr (Figura 37 e Figura 38). Esses elementos são elementos residuais existentes como óxidos no pó de ferro.

Além dos poros, estes óxidos são responsáveis por desorganizar a estrutura cristalina de um material. Como foi comentado durante a revisão bibliográfica desta dissertação, uma estrutura desorganizada não é capaz de transferir o calor tão eficientemente quanto uma estrutura cristalina livre de poros e bem organizada. Desta forma, acredita-se que estes óxidos diminuam a condutividade térmica total das amostras sinterizadas.

Figura 36: Microscopia eletrônica das amostras(A) CuFe40 e (B)FeCu40. Aumento de 1000x.



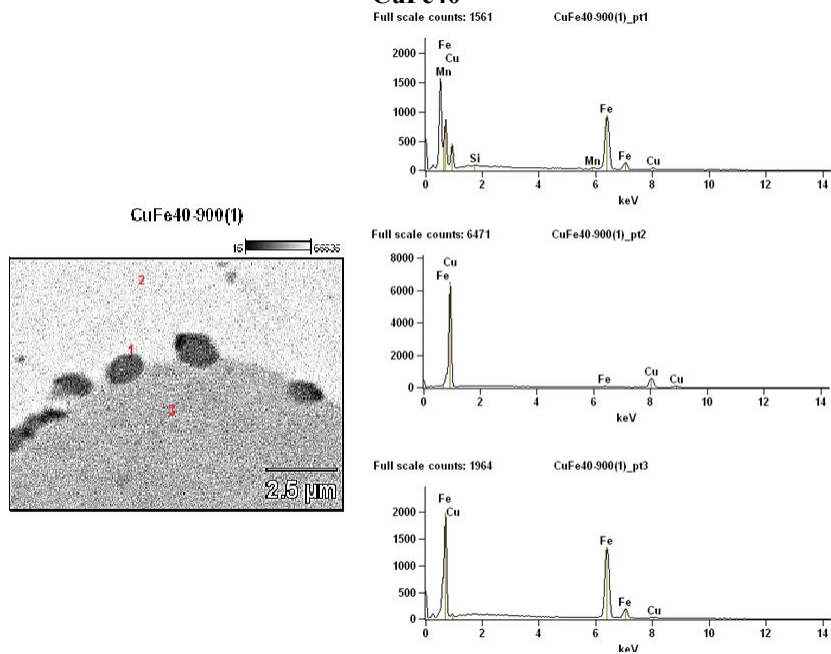
(A)



(B)

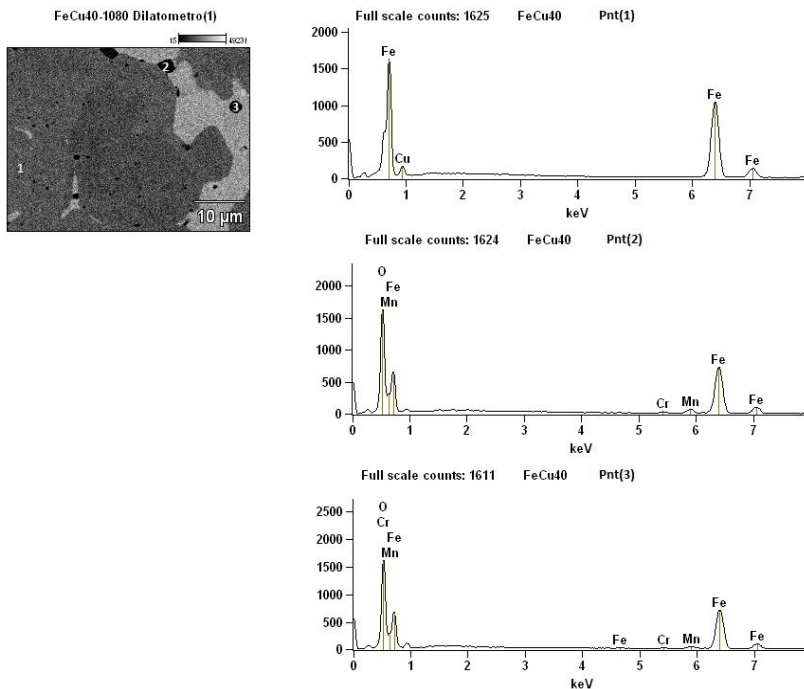
Fonte: Próprio autor

Figura 37: Espectros EDS de três pontos selecionados em uma amostra CuFe40



Fonte: Próprio autor

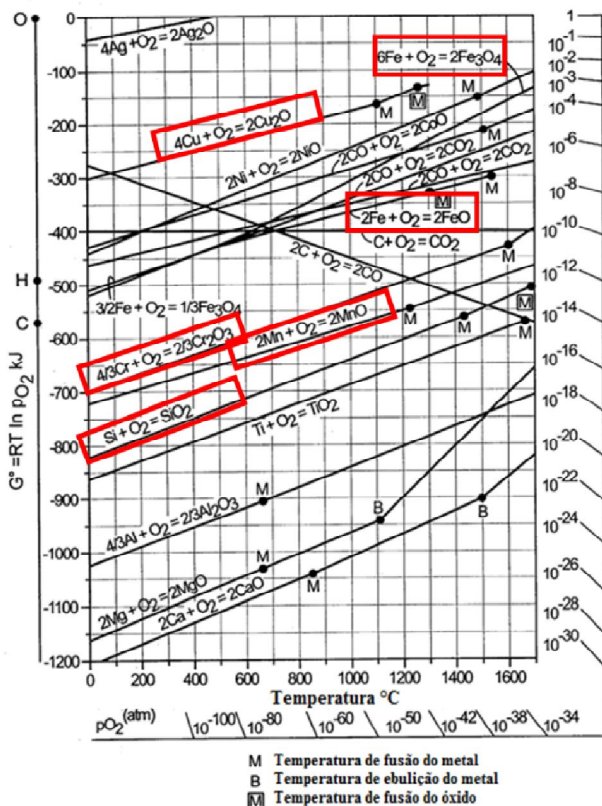
Figura 38: Espectro EDS de um ponto selecionado em uma amostra FeCu40.



Fonte: Próprio autor

Como os óxidos destes elementos são mais estáveis do que o óxido de ferro, a formação deles é preferencial e uma fina camada óxida é então gerada revestindo as partículas (KUBASCHEWSKI; EVANS; GULBRANSEN, 1957). A Figura 39 mostra o diagrama de Ellingham de formação dos óxidos. Estão destacados os óxidos citados. Percebe-se que a energia para formação dos óxidos de Mn, Cr e Si é menor que a energia de formação dos óxidos de Cu e Fe. Por esse motivo, há preferência em formar-se óxidos de Mn, Cr e Si em detrimento dos óxidos de Cu e Fe, antes presentes no pó.

Figura 39: Diagrama de Ellingham de alguns óxidos apresentados.



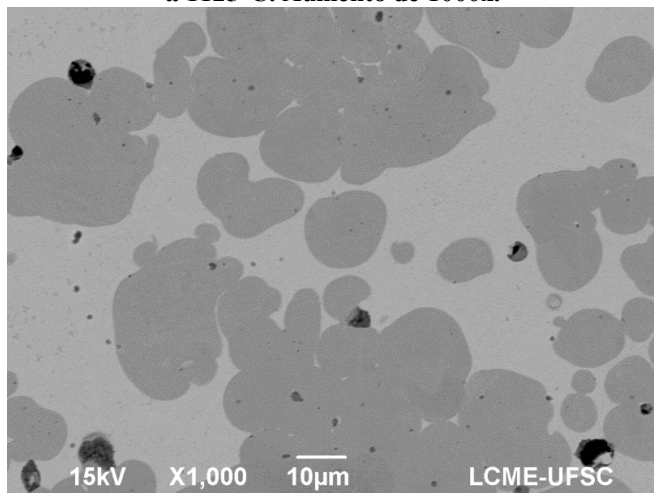
Fonte:(HOWARD, 2014). Figura adaptada.

Em condições normais de processamento e sinterização é esperado que essa camada seja reduzida durante o ciclo de sinterização, sendo eliminada através da reação com o H_2 da atmosfera. No presente estudo, as amostras foram compactadas a 700 MPa a fim de diminuir a porosidade inicial após a compactação. Acredita-se que devido à alta pressão de compactação utilizada, a atmosfera redutora não tenha sido capaz de reduzir de forma adequada a camada de óxidos ao redor das partículas de ferro. Não houve condições para que a atmosfera redutora percolasse por uma rede de poros contínuos e reduzisse os óxidos no interior do material.

Com o aumento da temperatura de sinterização das amostras, a quantidade de pontos de óxidos ao redor dos grãos de ferro diminui. Foi

também analisada em MEV uma amostra que foi sinterizada a 1125°C. Nesta amostra não se observa a formação dos óxidos ao redor das partículas de ferro (Figura 40), mas há ainda alguns pontos no interior da fase ferrosa (provavelmente pontos de junção entre as partículas inicialmente adicionadas). Essa temperatura de sinterização já é suficientemente alta para decompor os óxidos formados. Vale lembrar que apesar da inexistência de óxidos ao redor das partículas de ferro, as amostras produzidas a 1125°C apresentaram baixa qualidade superficial e graves problemas dimensionais, como inchamento e abaulamento após a sinterização.

Figura 40: Microscopia eletrônica de uma amostra FeCu40 sinterizada a 1125°C. Aumento de 1000x.



Fonte: Próprio autor

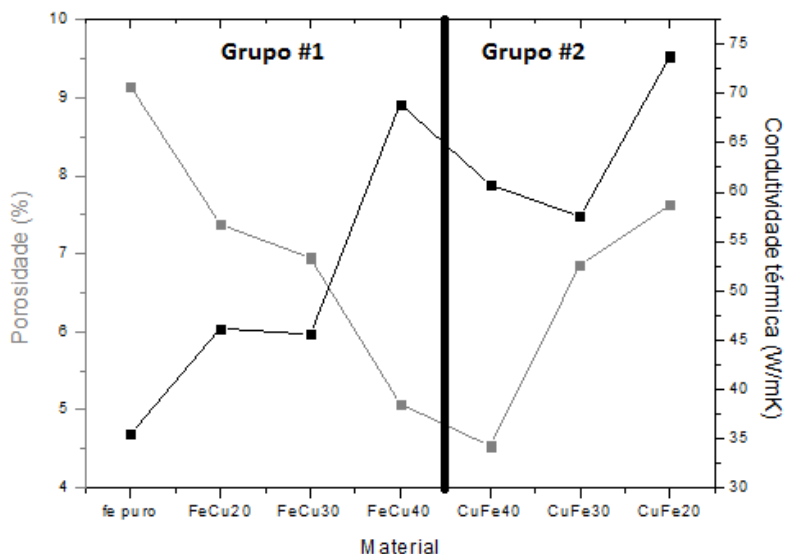
6.5. CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Analisando o comportamento da condutividade térmica e a variação da porosidade (Figura 41) percebe-se que quando a porosidade aumenta, a condutividade térmica tende a diminuir nas amostras com matriz ferrosa. Porém nas amostras do Grupo #2, com matriz de cobre, não há uma tendência clara.

Sabe-se que os poros desorganizam a rede do material, e uma rede mal organizada não é capaz de conduzir o calor de forma adequada.

Além disso, sabe-se que os poros são compostos por ar em seu interior, o ar é um mau condutor térmico, desta forma os poros diminuem a continuidade da fase condutora.

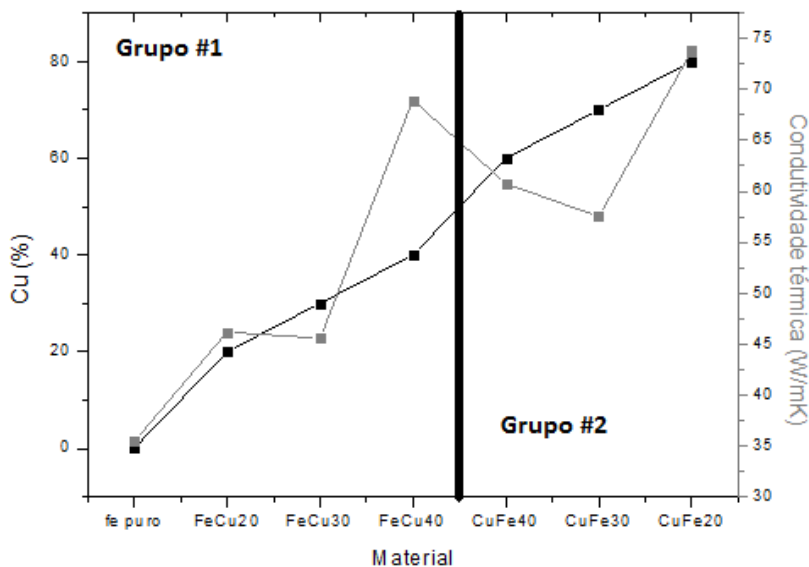
Figura 41: Variação da condutividade térmica de acordo com a porosidade das amostras.



Fonte: Próprio autor

Observando a Figura 42, o aumento da quantidade de cobre nas amostras eleva, em média, a condutividade térmica das mesmas, o que era esperado. Entretanto, esta relação não é linear, vide amostras do Grupo #1 onde de 20 para 30% de Cobre (FeCu20 para FeCu30) a condutividade permanece quase que inalterada e o mesmo aumento (10%) da amostra contendo 30 para 40% de Cobre gera um aumento considerável (~62%) no valor de condutividade térmica. Isto deixa claro que não apenas o teor de Cobre é importante, mas o fato de que esta amostra foi a única na qual houve a formação de uma fase contínua (vide tópico de análise microestrutural) e ainda apresentou um dos menores valores de porosidade (5%). Fica clara, neste caso, a sinergia entre microestrutura, porosidade e percentual de cobre para o aumento da condutividade nos materiais de matriz ferrosa com adição de cobre.

Figura 42: Variação da condutividade térmica com aumento de teor de cobre nas amostras.



Fonte: Próprio autor

Para as amostras com matriz de cobre houve a formação de uma fase contínua de cobre (matriz) em todas elas e esperava-se que o calor fluísse por esta e portanto, não houvessem grandes variações no valor da condutividade. Isto é verdade para as amostras estudadas: a variação no valor da condutividade é menor para as amostras do Grupo #2 do que do Grupo #1, entretanto, ainda existe uma certa variação e para estas amostras, não foi possível estabelecer uma relação entre porosidade e condutividade térmica. A amostra CuFe40 é a de menor porosidade no grupo (4,5%) porém não apresentou o maior valor de condutividade associado. Acredita-se que a presença de óxidos, maior nestas amostras do que nas amostras do Grupo #1, além da forma e distribuição dos poros, possam ter uma influência negativa na condutividade térmica das amostras.

Por fim, o objetivo do trabalho foi atingido. A amostra FeCu40 (40% cobre), que teve menor porosidade entre as amostras do Grupo #1, atingiu valores de condutividade tão bons quanto a amostra com 80% de cobre (CuFe20) e em torno de 100% maior do que a amostra de Fe Puro.

7. CONCLUSÕES

- As amostras produzidas em ambos os grupos obtiveram maior condutividade térmica que a amostra de ferro puro produzida pela mesma rota de fabricação do Grupo #1.

- O melhor desempenho em relação a condutividade térmica foi observado no compósito de matriz ferrosa contendo 40% de Cobre (FeCu40), sendo este em torno de 100% mais condutor que a amostra de ferro puro e com condutividade similar a amostra de matriz de cobre contendo 20% de ferro (CuFe20).

- A obtenção de uma maior condutividade na amostra com 40% de cobre e matriz ferrosa (FeCu40) foi devido à microestrutura adequada com fase contínua de cobre obtida via ciclo de sinterização combinando sinterização via fase líquida e via fase sólida e a baixa porosidade do sinterizado.

- As condições de sinterização do Grupo #1 (1080°C - 10min / 1090°C - 5min / 1050°C - 60min) definidas através dos ensaios de sinterização em dilatômetro foram eficazes na formação de fase líquida durante a sinterização sem, entretanto, causar distorções nas amostras devido ao inchamento.

- Houve formação de fase contínua de cobre quando o percentual foi de 40% em volume nas amostras do Grupo #1 e observa-se fase contínua de cobre em todas as amostras do Grupo #2.

- Para os materiais de matriz ferrosa (Grupo #1) o aumento do teor de cobre diminui a porosidade e aumenta a condutividade de forma não linear. Para os materiais de matriz de cobre (Grupo #2) não foi estabelecida uma relação clara entre a quantidade de cobre, porosidade e condutividade. É possível que a presença de óxidos, bem como a forma e distribuição de poros e óxidos nestas amostras tenha influenciado na condutividade.

- Para as amostras do Grupo #1 a porosidade afeta negativamente a condutividade térmica das amostras. Já as amostras do Grupo #2 não é observado um padrão de comportamento.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Comparação de custos quando é utilizada temperatura de 900°, porém com altos percentuais de cobre para a temperatura de sinterização de até 1090°C, porém com menor teor de cobre;
- Novas rotas de produção com o intuito de diminuir a porosidade das amostras e evitar a presença dos óxidos, como: rota de infiltração de cobre líquido em amostras porosas, recobrimento das partículas de ferro e cobre, entre outras.
- Realizar testes comparativos de resistência mecânica nas amostras
- Avaliar o efeito da adição de carbono ao ferro na microestrutura final e condutividade térmica;
- Avaliar o efeito da pressão de compactação e da adição de lubrificante na microestrutura final e condutividade térmica;

9. BIBLIOGRAFIA

ASM. **ASM Metals Handbook-Alloy phase diagram Vol. 3.** [s.l.] ASM International, 1992.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução.** 8. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros técnicos e científicos S.A., 2012.

CARSON, J. K. et al. Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 48, p. 2150–2158, 2005.

CHEN, H.; JIA, C.; LI, S. Interfacial characterization and thermal conductivity of diamond/Cu composites prepared by two HPHT techniques. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 7, p. 3367–3375, 17 dez. 2011.

CHEN, H.; JIA, C.; LI, S. Effect of sintering parameters on the microstructure and thermal conductivity of diamond / Cu composites prepared by high pressure and high temperature infiltration. n. 2, p. 180–186, 2013.

CHUNG, C.-Y. et al. Effect of titanium addition on the thermal properties of diamond/cu-ti composites fabricated by pressureless liquid-phase sintering technique. **TheScientificWorldJournal**, v. 2014, p. 713537, jan. 2014.

COONS, T. P. et al. An investigation into a multilayered BN / Si₃N₄ / BN interfacial coating. p. 6194–6202, 2013.

COPPER ALIANCE. **Copper Development Association Inc.** Disponível em: <<http://www.copper.org>>.

EL-KADY, O.; FATHY, A. Effect of SiC particle size on the physical and mechanical properties of extruded Al matrix nanocomposites. **Materials & Design**, v. 54, p. 348–353, fev. 2014.

EMERY, EDUARDO CUNHA, LUIZ QUITES BASTOS, R. L. **Propriedade térmica de materiais**.

EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION.
Introduction to Powder Metallurgy. [s.l: s.n.].

FAN, Y. et al. Effects of boron on the microstructure and thermal properties of Cu/diamond composites prepared by pressure infiltration. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 18, n. 4, p. 472–478, 31 jul. 2011.

FULTZ, B. **Vibrational Thermodynamics of Materials**. Pasadena: [s.n.]. Disponível em:
<http://www.its.caltech.edu/~matsci/btfgrp/Review_Main.pdf>.

FURLAN, K. P. **Estudo da sinterização e evolução microestrutural de misturas de Fe-MoS₂**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

G. HAMMES, A. N. KLEIN, M. V. SILVEIRA, R. P. B. **Liquid phase sintering of self-lubricating Fe-hBN composites** Gramado RS: 2011

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. [s.l: s.n.], 1998.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy** Princeton, New Jersey Metal Powder Industries Federation, , 2005.

GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: liquid phase sintering. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 1, p. 1–39, 11 dez. 2008.

GOWAYED, Y. et al. Composites : Part B Defects in ceramic matrix composites and their impact on elastic properties. **Composites Part B**, v. 55, p. 167–175, 2013.

GREENHUT, V. A. PRINCIPLES AND METHODS OF METAL-CERAMIC BONDING FOR. v. 47, n. 2, p. 57–77, 2011.

HERRMANN, M. et al. Laser-supported joining of SiC-fiber / SiCN ceramic matrix composites fabricated by precursor infiltration. v. 34, p. 2913–2924, 2014.

HOWARD, S. M. **Ellingham Diagrams**. Disponível em: <http://showard.sdsmt.edu/MET320/Handouts/EllinghamDiagrams/_Directory_EllinghamDiagrams.htm>.

HU, H.; KONG, J. Improved Thermal Performance of Diamond-Copper Composites with Boron Carbide Coating. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, n. 2, p. 651–657, 12 nov. 2013.

KATTAMURI, N. **CHARACTERIZATION OF VARIOUS METAL MATRIX COMPOSITE THERMAL MANAGEMENT MATERIALS**. [s.l.] University of Massachusetts Lowell, 2004.

KUBASCHEWSKI, O.; EVANS, E. L.; GULBRANSEN, E. A. **Metallurgical Thermochemistry** *Journal of The Electrochemical Society*, 1957.

LIU, Q. et al. Fabrication and thermal conductivity of copper matrix composites reinforced with Mo₂C or TiC coated graphite fibers. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 11, p. 4811–4817, nov. 2013.

LIU, Q. et al. Thermophysical properties and microstructure of graphite flake/copper composites processed by electroless copper coating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 587, p. 255–259, fev. 2014.

MAILLÉ, L. et al. Manufacturing of ceramic matrix composite using a hybrid process combining TiSi₂ active filler infiltration and preceramic impregnation and pyrolysis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 2, p. 189–195, 2014.

MALUCELLI, G. et al. Hybrid nanocomposites containing silica and PEO segments: preparation through dual-curing process and characterization. **Polymer**, v. 46, n. 9, p. 2872–2879, abr. 2005.

MAŃKOWSKI, P. et al. Thermal conductivity enhancement of copper–diamond composites by sintering with chromium additive. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 116, n. 2, p. 881–885, 30 jan. 2014.

MARDER, M. P. **Condensed Matter Physics**. 2nd. ed. [s.l.: s.n.], 2010.

MARQUES, N. **Instituto de física UFRGS**. Disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/public/tapf/v20n5_marques_araujo.pdf>.

MECHNICH, P.; BRAUE, W. Air plasma-sprayed Y₂O₃ coatings for Al₂O₃ / Al₂O₃ ceramic matrix composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 13-14, p. 2645–2653, 2013.

MORRIS, D. G.; MORRIS, M. A. Microstructure and Strength of Nanocrystalline Copper Alloy Prepared By Mechanical Alloying. v. 39, n. 8, p. 1763–1770, 2000.

MOUSSA, T.; GARNIER, B.; PEERHOSSAINI, H. Measurement and model on thermal properties of sintered diamond composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 551, p. 636–642, fev. 2013.

NASLAIN, R. R. **High-temperature Structural Materials**. [s.l.] Springer Netherlands, 1996.

P.W., DONALD I.W., M. Review Ceramic-matrix composites. **Journal of Materials Science**, v. 11, p. 949–972, 1976.

PACHECO, P. D. et al. OBTENÇÃO DE LIGAS Fe-Cu VIA METALURGIA DO PÓ : MICROESTRUTURA , DUREZA E LIMITE DE ESCOAMENTO. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, p. 121–125, 2007.

POPESCU, I. N. et al. Tribological behaviour and statistical experimental design of sintered iron-copper based composites. **Applied Surface Science**, v. 285, n. PARTA, p. 72–85, 2013.

RAPE, A. et al. Alloy development for highly conductive thermal management materials using copper-diamond composites fabricated by field assisted sintering technology. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 3, p. 1262–1267, 28 set. 2012.

RESNICK, ROBERT HALLIDAY, DAVID KENNETH, S. K. **FÍSICA 2**. 5. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2009.

S.F. BRUNATTO, I. KÜHN, A. N. K. AND J. L. R. M. SINTERING IRON USING A HOLLOW CATHODE DISCHARGE WITH EXTERNAL Ti CATHODE. **Materials Science Forum**, v. 416-418, p. 263 – 268, 2003.

SMITH, L. J. B. et al. Development and Processing of Novel Aluminum Powder Metallurgy Materials for Heat Sink Applications. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 45, n. 2, p. 980–989, 25 set. 2013.

STROBL, S.; KUPKA, M. CHANGES IN DIMENSIONS AND MICROSTRUCTURE OF COMPACTS FROM COPPER-COATED IRON POWDERS DURING. v. 11, n. 3, p. 313–319, 2011.

UPADHYAYA, G. . Some issues in sintering science and technology. **Materials Chemistry and Physics**, v. 67, n. 1-3, p. 1–5, jan. 2001.

VILLANUEVA, W. et al. Multicomponent and multiphase simulation of liquid-phase sintering. **Computational Materials Science**, v. 47, n. 2, p. 512–520, dez. 2009.

VINCENT, C. et al. Effect of porosity on the thermal conductivity of copper processed by powder metallurgy. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, n. 3, p. 499–504, mar. 2012.

VIRNIGIIA, U. OF. **Thermal Properties**. Disponível em:
<<http://people.virginia.edu/~lz2n/mse209/Chapter19.pdf>>.

XIONG, H. et al. Joining of C f / SiC composite with a Cu – Au – Pd – V brazing filler and interfacial reactions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 6, p. 1481–1486, 2014.

XUE, C.; YU, J. K. Enhanced thermal conductivity in diamond/aluminum composites: Comparison between the methods of adding Ti into Al matrix and coating Ti onto diamond surface. **Surface and Coatings Technology**, v. 217, p. 46–50, fev. 2013.

ZHANG, Z.; SANDSTRÖM, R.; WANG, L. Modelling of swelling of Fe–Cu compacts sintered at temperatures above the copper melting point. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 152, n. 2, p. 131–135, out. 2004.

ZHOU, X. et al. Effect of Fe on the sintering and thermal properties of Mo–Cu composites. **Materials & Design**, v. 31, n. 3, p. 1603–1606, mar. 2010.

ZWEBEN, C. Advances in Composite Materials for Thermal Management in. **JOM**, p. 47–51, 1998.